



# Composite C/C à matrice nanochargée en alumine et en nitrure d'aluminium

Nicolas Martin

## ► To cite this version:

Nicolas Martin. Composite C/C à matrice nanochargée en alumine et en nitrure d'aluminium. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Université de Bordeaux, 2014. Français. NNT : 2014BORD0237 . tel-01140434

**HAL Id: tel-01140434**

**<https://theses.hal.science/tel-01140434>**

Submitted on 8 Apr 2015

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**Thèse présentée  
pour obtenir le grade de**

# **Docteur de l'université de Bordeaux**

**École doctorale des sciences chimiques**  
Spécialité : Physico-Chimie de la matière condensée

Par Nicolas MARTIN  
Ingénieur ENSCBP

## **Composites C/C à matrice nanochargée en alumine et en nitrure d'aluminium**

Sous la direction de : René PAILLER  
(co-directeur : Jean-Marc LEYSSALE)

Soutenue le vendredi 21 novembre 2014

Après avis de :

M. Benoît PICHON	Maître de conférence à l'Université de Strasbourg
M. Christophe BICHARA	Directeur de recherche au CNRS

Devant la commission d'examen formée de :

M. Benoît PICHON	Maître de conférence à l'Université de Strasbourg
M. Christophe BICHARA	Directeur de recherche au CNRS
Mme Cathie VIX	Directrice de Recherche au CNRS
Mme Sandrine BAUD	Ingénieur Messier Bugatti Dowty
M. Jean-Marc HEINTZ	Professeur à l'université Bordeaux 1
M. René PAILLER	Ingénieur de Recherche au CNRS
M. Jean-Marc LEYSSALE	Chargé de Recherche au CNRS



# Remerciements

Effectuer une thèse est un travail exigeant de plusieurs années, qui nécessite un gros effort sur soit. Cependant c'est au final avant tout une aventure humaine, un marathon couru en équipe, qui permet d'apprendre beaucoup sur soit et sur les autres. Je souhaite donc ici remercier les personnes grâce à qui, de près ou de loin, la réalisation de ce mémoire a été rendue possible.

Ainsi je souhaite remercier Monsieur Francis Teyssandier, directeur du LCTS, pour m'avoir accueilli au laboratoire et de m'avoir permis de passer ces trois années et quelques de recherche. Je remercie chaleureusement René Pailler et Jean Marc Leyssale de m'avoir co-encadré pour cette thèse. Monsieur Pailler a fortement contribué à la partie expérimentale de ce travail par son apport scientifique, sa disponibilité ainsi que ses nombreuses idées. Monsieur Leyssale m'a permis de développer des connaissances en dynamique moléculaire *ab initio* et à finir par apprécier cette matière théorique. La simulation m'a permis de découvrir une autre approche de la science, je lui suis reconnaissant pour cela.

Mes vifs remerciements vont à Madame Sandrine Baud, qui a été l'ingénieur de suivit pour cette étude. Son implication et sa réactivité, malgré les contraintes de distance et de temps, ont été très précieuses. Je tiens par ailleurs à remercier Monsieur Patrice Brender, qui a apporté un œil neuf sur la fin du projet et a contribué à la rédaction du mémoire. Je tiens à remercier Hervé Plaisantin, qui par ses remarques pertinentes et son aide expérimentale a beaucoup apporté à ma démarche scientifique. Je souhaite par ailleurs saluer Arnaud Terrieux et Emilie Perret qui par leurs stages ont aussi grandement contribué à cette thèse.

Pour leurs aides techniques et tout simplement leur amitié, je souhaite remercier les membres de l'équipe du matin Sébastien Couthures et Pierre Bordenave, ainsi que ceux qui sont déjà partis, Arnaud Delahouze et Christophe Dupin.

Je remercie pour leur aide précieuse en caractérisation, Marie Anne Dourges, Muriel Alrivie et Catherine François, et plus particulièrement Patrick Weisbecker pour toutes ses connaissances partagées en microscopie et en DRX.

Mes pensées vont aussi aux nombreuses amitiés que j'ai pu tissé au cours de cette expérience, qui ont permis de se changer les idées, les soirs où nous en avons marre. Ainsi je remercie Patxi Drieux, Brice Taillet, Eric Rhomer, Mathieu Herbreteau, Guillaume Ladouille, Fabien L'haribo ou encore Aurélie Lemaître.

Enfin j'ai une pensée particulière à mes proches, à ma famille, qui malgré la distance m'ont toujours apporté confort et soutien pendant ce travail, et surtout à Claire, ma chérie, sans tout cela n'aurait pu être possible. Du fond du cœur merci.



# Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>9</b>
<b>1 Le carbone et les composites carbone-carbone</b>	<b>15</b>
1.1 Les composites carbone/carbone pour les applications à hautes performances thermo-mécaniques . . . . .	15
1.1.1 Le carbone . . . . .	15
1.1.1.1 Structure et propriétés . . . . .	15
1.1.1.2 Chimie de surface des matériaux carbonés . . . . .	18
1.1.2 Les composites carbone/carbone : élaboration, propriétés, applications	19
1.1.2.1 Synthèse des composites carbone/carbone . . . . .	20
1.1.2.2 L'interface fibre/matrice . . . . .	22
1.1.2.3 Description, propriétés et applications du matériau d'étude . .	23
<b>I Simulation d'interfaces carbone nitrure d'aluminium et carbone alumine par dynamique moléculaire <i>ab initio</i></b>	<b>27</b>
<b>2 Synthèse bibliographique : modélisation de matériaux non cristallins</b>	<b>29</b>
2.1 Problématiques de création d'interfaces . . . . .	29
2.2 Obtention de modèles structuraux de matériaux non cristallins par dynamique moléculaire . . . . .	31
<b>3 La dynamique moléculaire <i>ab initio</i></b>	<b>37</b>
3.1 Hamiltonien et séparation adiabatique . . . . .	37
3.2 Calcul de l'énergie par la théorie de la fonctionnelle de la densité . . . . .	38
3.2.1 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn . . . . .	39
3.2.2 La méthode de Kohn et Sham . . . . .	39
3.2.3 La fonctionnelle d'échange corrélation . . . . .	40
3.2.4 Résolution des équations de Kohn-Sham . . . . .	42
3.2.4.1 Technique de diagonalisation : méthode de résolution auto-cohérente	42
3.2.4.2 Technique de minimisation contrainte . . . . .	42
3.2.5 Calculs périodiques et base d'ondes planes . . . . .	44
3.2.6 Les pseudo-potentiels . . . . .	45
3.2.6.1 Définition et généralités . . . . .	45
3.2.6.2 Choix d'un pseudo-potentiel . . . . .	46
3.3 Les équations de la dynamique moléculaire . . . . .	46
3.3.1 Equations de Newton, d'intégration . . . . .	46

3.3.2	Dynamique moléculaire Car-Parrinello . . . . .	47
3.3.2.1	Principe général . . . . .	47
3.3.2.2	Le choix de la masse fictive . . . . .	48
3.4	Les moyens de contrôle de la température ou de la pression . . . . .	49
3.4.1	Les thermostats . . . . .	49
3.4.1.1	Le thermostat en chaîne de Nosé Hoover . . . . .	49
3.4.1.2	Le thermostat de Berendsen . . . . .	50
3.4.1.3	Choix du thermostat . . . . .	50
3.4.2	Dynamique Parinello-Rahman . . . . .	50
<b>4</b>	<b>Paramétrisation des simulations, tests préliminaires et définition des systèmes de l'étude</b>	<b>53</b>
4.1	Stratégie générale et paramètres globaux des simulations . . . . .	53
4.2	Calculs préliminaires . . . . .	56
4.2.1	Recherche de couples fonctionnelle/pseudo-potentiel . . . . .	56
4.2.2	Test du protocole de trempe sur un système de carbone seul . . . . .	61
4.3	Méthodes de caractérisation à différentes étapes de la simulation . . . . .	62
4.3.1	Mobilité atomique au cours de la trempe . . . . .	62
4.3.2	Caractérisation structurale . . . . .	64
4.3.3	Caractérisation des liaisons . . . . .	66
4.3.4	Calcul du module de Young par simulation de traction uni-axiale . . . . .	68
4.4	Présentation des systèmes carbone céramique étudiés . . . . .	70
4.4.1	Les systèmes carbone AlN . . . . .	70
4.4.2	Les systèmes alumine-carbone . . . . .	72
<b>5</b>	<b>Étude d'interfaces carbone AlN et carbone corindon obtenues par simulation de la trempe de carbone au contact de surfaces céramiques</b>	<b>75</b>
5.1	Présentation des systèmes obtenus . . . . .	75
5.1.1	Les systèmes carbone nitrure d'aluminium . . . . .	75
5.1.2	Les systèmes carbone corindon . . . . .	76
5.2	Caractérisation des différents systèmes . . . . .	77
5.2.1	Analyse structurale du carbone . . . . .	77
5.2.2	Bilan énergétique . . . . .	84
5.2.3	Environnement des carbones à l'interface . . . . .	85
5.3	Solidification au cours de la trempe . . . . .	87
5.3.1	Mobilité du carbone . . . . .	89
5.3.2	Apparition des plans de graphène . . . . .	91
5.4	Simulation de traction . . . . .	95
	<b>Conclusion de la première partie</b>	<b>100</b>
<b>II</b>	<b>Etude expérimentale : introduction de nanoparticules de céramique dans les composites carbone-carbone</b>	<b>105</b>
<b>6</b>	<b>Bibliographie</b>	<b>107</b>

6.1	Modification des propriétés des composites C/C par l'introduction de céramiques nanométriques . . . . .	107
6.2	Description des procédés de synthèse de céramiques sous forme de nano-structures	111
6.2.1	Les différentes méthodes d'élaboration de nanostructures céramiques .	112
6.2.1.1	La voie gazeuse . . . . .	112
6.2.1.2	Par ablation laser . . . . .	112
6.2.1.3	Par électrospinning . . . . .	113
6.2.1.4	Par voie liquide . . . . .	113
6.2.2	Choix d'une voie de synthèse . . . . .	114
6.3	Élaboration de nanoparticules de céramique à partir de solution aqueuse . . .	115
6.3.1	Nucléation et thermodynamique . . . . .	115
6.3.1.1	Nucléation et croissance homogène en solution . . . . .	115
6.3.1.2	Thermodynamique de nanoparticules en phase aqueuse . . . .	119
6.3.2	Synthèse de dépôts nanostructurés en solution aqueuse sur substrat : nucléation hétérogène et croissance . . . . .	120
6.3.2.1	La nucléation hétérogène . . . . .	121
6.3.2.2	Les dépôts répertoriés et leurs applications . . . . .	122
6.3.3	Les espèces aluminées en phase aqueuse . . . . .	123
6.3.4	Synthèse de nanostructures de boémite par voie aqueuse . . . . .	125
6.3.5	Traitement thermique des espèces aluminées . . . . .	127
6.3.5.1	Traitement thermique de la boémite . . . . .	127
6.3.5.2	Nitruration de l'alumine . . . . .	130
<b>7</b>	<b>Démarche expérimentale et moyens d'essais</b>	<b>135</b>
7.1	Démarche expérimentale globale . . . . .	135
7.2	Synthèse de boémite nanostructurée en autoclave : matériaux et procédés . .	136
7.2.1	Les différents substrats . . . . .	136
7.2.2	La préparation des solutions . . . . .	138
7.2.3	Les autoclaves de synthèse . . . . .	139
7.2.3.1	Les autoclaves de taille $\Phi$ 83 . . . . .	139
7.2.3.2	L'autoclave de taille $\Phi$ 170 . . . . .	139
7.2.4	Les échantillons en fin de manipulation . . . . .	141
7.3	Les moyens de caractérisation . . . . .	141
7.3.1	La mesure du pH . . . . .	141
7.3.2	La microscopie électronique à balayage . . . . .	143
7.3.3	La microscopie électronique à transmission (MET) . . . . .	144
7.3.4	La diffraction des rayons X . . . . .	145
<b>8</b>	<b>Étude des paramètres du procédé et élaboration des matériaux</b>	<b>149</b>
8.1	Étude paramétrée de l'élaboration de nanostructures sur substrat plan . . . . .	149
8.1.1	Paramétrage du procédé . . . . .	149
8.1.1.1	Définition du domaine expérimental . . . . .	149
8.1.1.2	Plan d'expériences sur substrat plan carbone . . . . .	153
8.1.2	Résultats du plan d'expérience . . . . .	153
8.1.2.1	Caractérisation des produits . . . . .	153
8.1.2.2	Morphologie des dépôts . . . . .	156



8.1.3	Discussion des liens paramètres-morphologies . . . . .	158
8.1.3.1	Influence du pH initial . . . . .	158
8.1.3.2	Influence des autres paramètres . . . . .	159
8.1.3.3	Sélection de jeux de paramètres . . . . .	159
8.2	Synthèse dans une préforme tridimensionnelle de fibres de carbone pré-densifiée	162
8.2.1	Problématique d'un substrat tridimensionnel de carbone fibreux . . . . .	162
8.2.1.1	Dépôt à cœur de préforme . . . . .	162
8.2.1.2	Modification de la mouillabilité du carbone par l'eau : oxydation anodique . . . . .	163
8.2.2	Transposition du procédé au cas d'échantillons fibreux . . . . .	164
8.2.2.1	Caractérisation morphologique et comparaison avec les substrats plans . . . . .	164
8.2.2.2	Rendement massique du procédé . . . . .	168
8.2.2.3	Sélection de quatre gammes d'élaboration de matériau . . . . .	168
8.2.2.4	Traitement thermique de la céramique introduite dans les matériaux . . . . .	169
8.3	Adaptation du procédé à l'élaboration d'éprouvettes de caractérisation et synthèse des matériaux . . . . .	170
8.3.1	Mise au point de l'autoclave $\Phi$ 170 . . . . .	170
8.3.2	Élaboration des gammes de matériaux . . . . .	171
8.3.2.1	Dépôt d'alumine nano-structuré par voie aqueuse . . . . .	171
8.3.2.2	Séchage et traitement thermique des éprouvettes . . . . .	171
8.3.3	Prise de masse des matériaux : mesure du taux de cendres . . . . .	173
<b>9</b>	<b>Caractérisation des éprouvettes</b>	<b>177</b>
9.1	Détermination de la microstructure et de la composition des éprouvettes . . . . .	177
9.1.1	Observations en microscopie optique . . . . .	177
9.1.2	Caractérisation par DRX . . . . .	179
9.1.3	Microscopie électronique à balayage . . . . .	180
9.1.4	Microscopie électronique en transmission . . . . .	183
9.1.4.1	Gamme C . . . . .	183
9.1.4.2	Gamme D . . . . .	184
9.2	Propriétés mécaniques . . . . .	187
9.2.1	Essais de compression et de résilience . . . . .	187
9.2.2	Essai de traction simple . . . . .	188
9.2.3	Essais de traction avec cycles de charges-décharges . . . . .	191
9.3	Discussion des résultats . . . . .	194
	<b>Conclusion de la deuxième partie</b>	<b>199</b>
	<b>Conclusion générale</b>	<b>201</b>
	<b>Annexes</b>	<b>213</b>
	<b>A Obtention de la relation du PZIT [1]</b>	<b>215</b>
	<b>B Obtention de l'équation d'Young et du facteur f</b>	<b>219</b>

# Introduction

Les composites à matrice céramique (CMC) sont des matériaux à forte valeur ajoutée ayant des propriétés thermostructurales, c'est-à-dire pouvant être utilisés à haute température comme matériaux de structure. Ils doivent alors conserver leur propriétés en conditions de fonctionnement et pendant une durée propre à leur utilisation. Les CMC sont constitués de fibres en carbone ou en carbure de silicium qui servent de renfort et d'une matrice qui peut être en carbone, en carbure de silicium ou en d'autres phases céramiques. La matrice assure la cohésion des fibres ainsi qu'un transfert de charge lors des sollicitations mécaniques.

Grâce à leurs propriétés remarquables les CMC peuvent être opérationnels dans les domaines de fonctionnement exigés par les cahiers des charges de l'aéronautique (ex : pièces moteurs) du spatial (ex protection de rentrée atmosphérique) ou du nucléaire (ex : pièces de centrales de IV génération).

Ce mémoire se concentre sur les composites Carbone/Carbone (C/C). Les composites C/C sont des homo-composites : la matrice et le renfort sont constitués du même élément, le carbone. Développés depuis la fin des années 60, leurs excellentes propriétés thermo-mécaniques (capacité thermique 2,5 fois supérieure à celle de l'acier, bonne résistance mécanique jusqu'à 2000°C...) et leur faible densité (environ le 1/3 de celle de l'acier) en font des matériaux de choix pour diverses applications : le freinage aéronautique, les tuyères de fusées, les prothèses médicales.

Plus tard, l'amélioration de ces matériaux s'est faite en particulier par l'introduction de phases hétérogènes au sein du composite. L'ajout de ces phases dans le matériau améliore la résistance à l'oxydation ainsi que la durée de vie sous contraintes thermo-mécaniques mais entraîne une fragilité plus marquée.

L'emploi spécifique de céramiques dans les composites C/C se développe depuis une quarantaine d'années. Introduites en faible quantité (1 à 5% massique) elles permettent l'amélioration des propriétés des composites C/C. En particulier l'apport de leurs propriétés réfractaires retarde la dégradation complète du carbone par oxydation à haute température. Cette limitation de l'oxydation permet de maintenir les bonnes propriétés mécaniques du composite dans le temps : on augmente ainsi la durée de vie de la pièce en fonctionnement sous air.

Le Laboratoire des Composites Thermos-Structuraux (LCTS) travaille depuis une dizaine d'année sur ces problématiques. Récemment Fontaine [2] et Podgorski [3] ont introduit plusieurs céramiques ( $ZrO_2$ ,  $Al_2O_3$ , AlN,  $TiO_2$ , TiN) par voie sol-gel dans les composites C/C. Cette méthode possède plusieurs avantages : la chimie du procédé est connue depuis longtemps, un nombre conséquent de céramiques peut être synthétisé et le procédé est propice à une imprégnation à cœur de préformes, puisque les solvants utilisés mouillent le carbone. Parmi ces composés,  $ZrO_2$ ,  $Al_2O_3$  et AlN se sont révélés les plus intéressants quant aux modifications des propriétés des matériaux qu'ils apportent.

Cependant une partie des comportements observés reste inexpliquée. Les mécanismes de l'organisation du carbone autour des zones de céramiques ne sont que partiellement, voire pas définis, que ce soit au cours du dépôt de pyrocarbone ou bien pendant les étapes

de traitement thermique. L'identification et la description de ces interfaces permettraient de relier les dispositions microscopiques aux comportements macroscopiques des matériaux, ainsi que d'expliquer les différences qui existent en fonction de la céramique introduite.

Par ailleurs la méthode d'introduction de la céramique dans le composite n'a permis à ce jour d'obtenir seulement deux types de morphologie du dépôt (en couche continue ou sous forme de grains de plusieurs centaines de nanomètres). Il reste en particulier à explorer l'impact d'un dépôt nano-structuré sur les propriétés du composite.

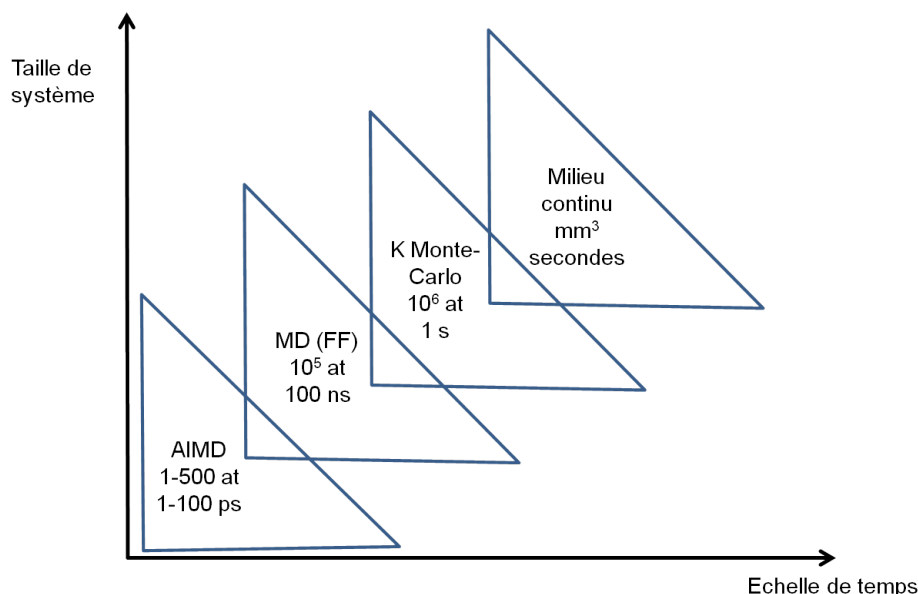


FIGURE 1 – Échelles de taille et de temps de diverses méthodes de simulation. AIMD= *ab initio* molecular dynamics, FF=Force Field method.

Les travaux présentés dans ce mémoire traitent de ces problématiques selon deux grands axes. Dans une première partie basée sur la simulation, il est choisi d'essayer d'améliorer la compréhension de l'interaction carbone|céramique par la mise en place d'une approche de simulation des interfaces carbone|céramique. Dans une seconde partie, expérimentale, une méthode pour modifier la morphologie des phases céramiques introduites dans des composites C/C a été étudiée. Les céramiques ciblées sont celles qui ont apporté dans les études antérieures menées au LCTS une amélioration des propriétés des matériaux, à savoir le nitrure d'aluminium et l'alumine.

Pour la partie simulation le schéma de la figure 1 permet de bien visualiser en fonction des temps simulés et de la taille des systèmes, les différentes méthodes disponibles en simulation. De manière générale plus la description des interactions atome-atome est simplifiée plus le nombre d'atomes du système et le temps simulé sont faibles.

Ici c'est la dynamique moléculaire dite *ab initio* qui est choisie pour l'approche théorique, car elle permet de décrire de manière appropriée les liaisons chimiques dans un système hétérogène. La dynamique moléculaire est une méthode attractive pour prédire certains comportements (modèles prédictifs) ou comprendre des observations expérimentales (modèles descriptifs) sans essai supplémentaire, ce qui apporte un gain en temps et en argent. Cependant elle doit être bien maîtrisée pour faire correctement les liens entre les ré-

sultats de simulation et ceux de l'expérience. Plusieurs problématiques peuvent être rencontrées lors du choix de la méthodologie de calcul pour représenter le processus simulé. Celles-ci sont détaillées ultérieurement dans ce mémoire.

L'objectif de cette partie est d'aboutir à un modèle plutôt prédictif des interfaces carbone|céramique. Le but est de comparer qualitativement, en fonction de la nature de la céramique ainsi que de la surface cristallographique simulée, les différents modèles interfaciaux qui peuvent être générés. Cette approche est inédite pour ces matériaux et vise à déterminer des structures d'interfaces réalistes entre le carbone et différentes surfaces de céramiques (alumine, nitrure d'aluminium). À terme une mise en parallèle avec des observations expérimentales est espérée.

Pour la partie expérimentale, la sélection d'un procédé d'élaboration d'une céramique sous forme nanostructurée, c'est à dire qu'au moins une des dimensions des particules soit nanométrique, doit être faite de manière à ce que la céramique soit introduite au sein d'un composite C/C partiellement densifié. La présence de cette céramique dans le matériau va induire la formation de nouvelles interfaces au sein du composite C/C. L'objectif est de réaliser l'élaboration complète d'éprouvettes dans le but d'évaluer la modification des propriétés macroscopiques du matériau induit par la présence de céramique de taille nanométrique. L'originalité de cette partie réside dans l'introduction de céramique à morphologie contrôlée dans un matériaux massif.

Ce manuscrit s'organise de la manière suivante. Dans un premier chapitre à caractère introductif, les principales données bibliographiques du carbone et des composites C/C utiles à l'étude sont présentées. La chimie du carbone, les méthodes d'élaboration et les propriétés des composites C/C y sont décrites.

Puis une première partie traite des travaux de la modélisation d'interfaces carbone|céramique à travers trois chapitres. Le chapitre deux propose une synthèse bibliographique de la modélisation de matériaux non cristallins. Les problématiques propres à la création d'interfaces ainsi que de simulation y sont abordées. Par ailleurs les approches existantes pour obtenir des modèles structuraux de matériaux non cristallins par dynamique moléculaire y sont résumées.

Dans le chapitre trois, les principales notions méthodologiques employées en dynamique moléculaire Car-Parinello sont exposées. La méthode d'évaluation de l'énergie de systèmes d'atomes ou de molécules est présentée, puis est employée pour appliquer les équations de dynamique moléculaire.

Dans le chapitre quatre il est expliqué comment la trempe de carbone pour cinq interfaces carbone|nitrure d'aluminium et carbone|alumine est simulée. La stratégie générale et les paramètres de simulations sont exposés, puis la méthodologie et la caractérisation de la simulation de la trempe de carbone à la surface de la céramique est décrite. Enfin un protocole de simulation de traction uni-axiale des systèmes obtenus est défini. Cette simulation de traction servira à caractériser la force des interfaces formées.

Au cours du chapitre cinq, les principaux résultats de l'étude d'interfaces carbone|AlN et carbone|alumine obtenues par simulation de la trempe de carbone au contact de surfaces céramiques sont présentés. D'abord les systèmes obtenus après simulation sont détaillés : l'analyse structurale du carbone, en particulier proche de l'interface, ainsi qu'un bilan éner-

gétique permettent de distinguer les différents comportements. Puis les résultats des simulations de traction sont abordés dans une dernière sous partie.

Le mémoire se poursuit par la seconde partie qui porte sur l'introduction de nanoparticules de céramique dans les composites carbone-carbone.

Dans le chapitre six, l'ensemble des données bibliographiques nécessaires pour l'étude est exposé. L'état de l'art des différents procédés de synthèses de céramiques est proposé, ce qui permet de faire un choix sur la méthode sélectionnée pour cette étude. Enfin les principaux aspects théoriques et expérimentaux du procédé d'élaboration de nanoparticules de céramique à partir de solution aqueuse, telles que la nucléation homogène et hétérogène, la thermodynamique ou encore la stabilité des espèces en phase aqueuse sont abordés.

Le chapitre sept se consacre à présenter la démarche globale, les protocoles d'essais et moyens expérimentaux utilisés au cours de cette partie. Les réacteurs de synthèse ainsi que les moyens de caractérisation des matériaux y sont notamment décrits.

Le chapitre huit est axé sur l'étude des paramètres du procédé et l'élaboration des matériaux. Dans une première sous partie, un plan d'essais sur des substrats plans permet de bien comprendre les points clés du procédé, puis de dégager certains liens entre les paramètres et la morphologie des particules de céramique et de sélectionner des jeux de paramètres. Au cours de la deuxième sous partie, les jeux de paramètres sélectionnés sont testés pour des échantillons plus volumineux et le transfert du procédé à des échantillons de plus grande taille est réalisé. Cette étape aboutit à quatre gammes d'élaboration. Enfin dans la dernière sous partie l'élaboration d'éprouvettes est détaillée.

Le neuvième et dernier chapitre regroupe l'ensemble des caractérisations des éprouvettes. Certaines propriétés mécaniques sont ainsi explorées et mises en parallèle avec celles de la référence. Par ailleurs la microstructure et la composition pour chaque gamme sont déterminées. Les différentes méthodes de microscopie permettent non seulement de s'assurer que la céramique introduite ne perturbe pas la densification du composite C/C par le pyrocarbone, mais aussi de bien visualiser la morphologie du dépôt dans le matériau fini. Enfin une discussion générale permet de confronter les paramètres du procédé à la morphologie des céramiques et aux propriétés des matériaux. La mise en relation de cette partie expérimentale avec la partie de simulation est abordée grâce à des observations par microscopie électronique en transmission.





# Chapitre 1

## Le carbone et les composites carbone-carbone

### 1.1 Les composites carbone/carbone pour les applications à hautes performances thermo-mécaniques

Un composite est un matériau constitué de plusieurs composants de nature différente, dont les propriétés globales sont supérieures aux propriétés des composants pris séparément. Il est constitué d'une matrice consolidée par un ou plusieurs renforts. Les composites d'origine naturelle (bois, os) ou artificielle sont présents dans un grand nombre d'applications industrielles. Ils sont généralement classés en trois familles selon la nature de la matrice : les composites à matrice organique (CMO), les composites à matrice céramique (CMC) et les composites à matrice métallique (CMM).

Les composites carbone/carbone (C/C) qui sont l'objet de cette étude appartiennent à la seconde catégorie. Ils sont apparus dans les années 50. Ce sont des homo-composites exploités pour leurs propriétés réfractaires et qui présentent de bonnes propriétés thermo-mécaniques, mais demeurent sensibles à l'oxydation à partir de 400°C [4].

Dans cette partie les méthodes de fabrication, les propriétés et les applications de ces matériaux sont développées.

#### 1.1.1 Le carbone

##### 1.1.1.1 Structure et propriétés

Le carbone, sixième élément du tableau périodique de Mendeliev, existe dans la nature sous deux formes allotropiques : la forme graphite et la forme diamant. La forme diamant cristallise dans un réseau cubique avec un paramètre de maille de 3,56 Å où chaque atome est lié à ses quatre plus proches voisins sous forme de tétraèdres réguliers : l'hybridation est de type  $sp^3$  (trivalent). Très connue pour son extrême dureté, cette forme présente aussi un fort caractère isolant, une conductivité thermique élevée et un coefficient de dilatation thermique faible.



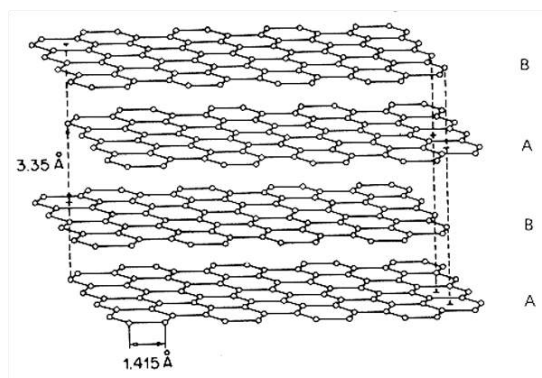


FIGURE 1.1 – Empilement A-B-A de plans dans le graphite hexagonal

Propriétés	Diamant	Graphite	
		// aux plans	⊥ aux plans
Energie de liaison (kJ/mol)	733	524	7
Conductivité thermique ( $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )	2500	3000	6
Module élastique (GPa)	1000	1050	35
Conductivité électrique à 25°C ( $\text{S.cm}^{-1}$ )	isolant	30000	5

TABEAU 1.1 – Tableau de comparaison de quelques propriétés des deux principales formes du carbone extrait de [7]

La forme graphite cristallise en un réseau hexagonal dans une géométrie constituée d'empilements de plans A-B-A d'hexagones (figure 1.1), un plan unique est appelé graphène. Dans ces plans de graphène, écartés idéalement de 3,35 Å les uns des autres chaque atome de carbone est lié à trois voisins du même plan : l'hybridation est de type  $\text{sp}^2$ . L'absence de liaisons inter-plans explique l'anisotropie des propriétés électriques, thermiques et mécaniques de cette structure lamellaire.

Cependant la disposition des atomes autorise plusieurs degrés d'organisation et confère des propriétés intéressantes de lubrification. En effet le graphite est connu comme étant un matériau « auto-lubrifiant » grâce à sa capacité à avoir un coefficient de frottement faible ( $< 0,15$ ). Par contre le graphite et les matériaux carbonés perdent leurs propriétés lubrifiantes sous vide : dans ces conditions, le coefficient de frottement est élevé (jusqu'à 0,8) et il est associé à une usure importante. Des molécules organiques ainsi que l'oxygène peuvent avoir un « effet lubrifiant » sur les graphites et les empêcher de perdre leurs propriétés lubrifiantes. Pour chaque gaz il existe une pression partielle critique au-delà de laquelle les graphites sont préservés de l'usure [5,6]. Le tableau 1.1 résume quelques caractéristiques de ces deux formes de carbone.

La force des liaisons entre les atomes de carbone est à l'origine de la différence de propriétés entre le graphite et le diamant. Ceci explique la différence de dureté entre ces deux formes allotropiques. En effet, l'énergie requise pour faire glisser les plans de graphène les uns par rapport aux autres est faible, ce qui confère au graphite une faible résistance mécanique.

La figure 1.1 représente la structure du graphite cristallisé. Sur un tel plan on distingue

deux types de carbone [8].

- Le carbone basal, situé à l'intérieur du plan et ayant trois atomes voisins. Du fait de son environnement, sa réactivité est faible et l'énergie nécessaire pour le modifier est très élevée.
- Le carbone de bord de plan, situé sur une extrémité. Il n'est lié qu'à deux atomes voisins. De par la géométrie du graphite, deux catégories existent selon le bord de plan concerné : le plan (101) dit "zig-zag" et le plan (112) dit "fauteuil".

Le carbone des fibres utilisées dans les composites C/C est de type turbostratique. Ce carbone est constitué de groupes élémentaires formés de feuillets de graphène empilés de façon parallèle et équidistante avec des orientations aléatoires : l'ordre cristallin n'est pas tridimensionnel. Ces groupes élémentaires sont appelés domaines cohérents et sont définis par les longueurs de cohérence  $L_c$  (direction (002)) et  $L_a$  (direction (01)) [9] accessibles par diffraction des rayons X (DRX).

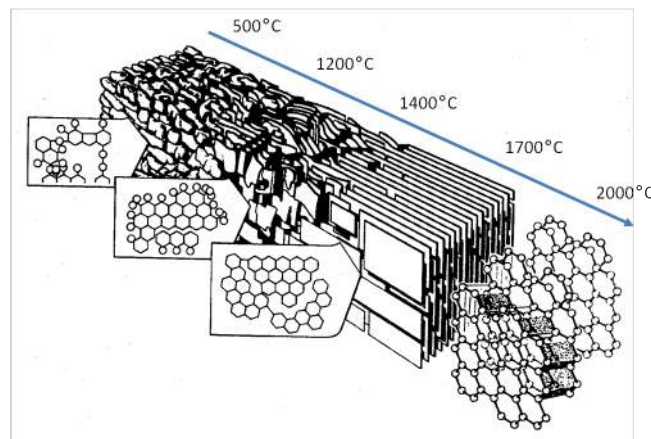


FIGURE 1.2 – Représentation de l'évolution de graphitisation d'un carbone en fonction de la température [10]

La structure de ce carbone turbostratique peut évoluer vers celle d'un graphite pur. Ce phénomène appelé graphitisation, se produit par traitement thermique du carbone. Un premier modèle a proposé une évolution selon trois étapes [10], illustré par la figure 1.2 :

- Jusqu'à 1500°C, les cristallites se réorganisent en colonnes
- Entre 1500°C et 2000°C, les plans de graphène commencent à se lier entre eux par leurs bords, les derniers hétéroatomes sont éliminés. Le graphite rhomboédrique qui est une phase métastable se réorganise en phase hexagonale.
- Entre 2000 et 2200°C, les défauts (lacunes, dislocations) disparaissent

Au delà il n'y a plus d'évolution due à la température. Des travaux plus récents ont prouvés que ce modèle était inexact, car bien en dessous de 1500°C des liaisons entre plans se forment. Leyssale *et al* [11] expliquent par une approche de modèle atomistique combinée à de l'analyse d'images obtenues par microscopie électronique à transmission haute résolution (HRTEM) que les différentes feuilles de graphène s'empilent selon des dislocations hélicoïdales.

La caractérisation de cette évolution structurale se fait par le degré de graphitisation. Celui-ci, lié directement à la distance inter-plan, est d'autant plus élevé que la distance sera proche de la valeur théorique d'un graphite parfait.

Depuis les années 80 plusieurs autres structures du carbone ont été découvertes. Les fullerènes tout d'abord, qui sont des clusters de carbone constitués en majorité de cycles de cinq à six atomes. Il existe un très grand nombre de fullerènes, le plus utilisé a une structure  $C_{60}$  de forme proche d'un ballon de football et est appelé Bucksminsterfullerène ou plus communément footballène [12]. Leur association avec des métaux alcalins est développée du fait leurs propriétés supra-conductrices à basse température.

Les nanotubes de carbone ensuite dont la structure peut être décrite comme un plan de graphène enroulé sur lui même formant des tubes à parois simples ou multiples. Une méthode de synthèse est de faire jaillir un arc électrique dans un gaz inerte [13].

Plus récemment enfin le graphène, monocouche de carbone sans défauts dont les atomes sont arrangés sous la forme d'un treillage très régulier, de type rayons de nid d'abeille [14], a été isolé. Les études actuelles portent sur ses qualités de conductivité ainsi que d'imperméabilité à la plupart des gaz.

#### 1.1.1.2 Chimie de surface des matériaux carbonés

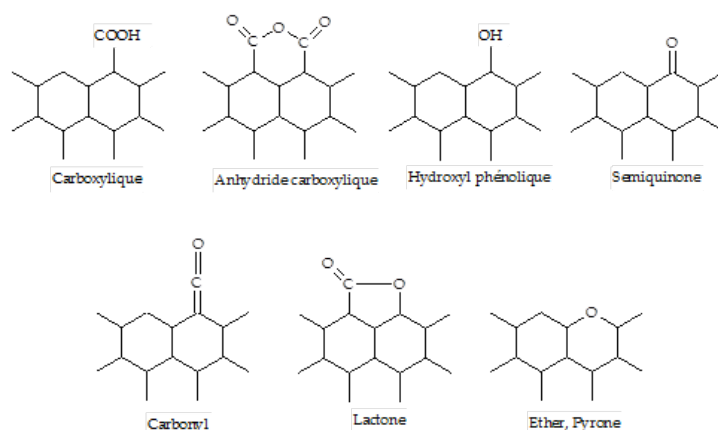


FIGURE 1.3 – Principales fonctions rencontrées à la surface d'un carbone (fonctions de bord de plan) [15]

Dans le graphite les défauts d'empilement, lacunes, dislocations ou carbones de bord de plan sont considérés comme sites actifs dans la mesure où ce sont des sites privilégiés pour la chimisorption de fonctions oxygénées. La figure 1.3 résume les principales fonctions oxygénées qui sont obtenues sur ce genre de carbone.

La réactivité des sites actifs est la cause principale de l'oxydation du carbone et ce dès 400°C. En effet ces sites sont propices à une réaction de gazéification avec l'eau, le dioxygène, le dioxyde de carbone ou encore l'hydrogène. Plusieurs paramètres jouent un rôle important sur la vitesse de gazéification des matériaux carbonés : outre la température, leur texture, leur pureté (présence de catalyseurs ou inhibiteurs), leur structure cristalline, leur réactivité, la nature de l'atmosphère oxydante [17]. Les mécanismes de gazéification sont proposés dans

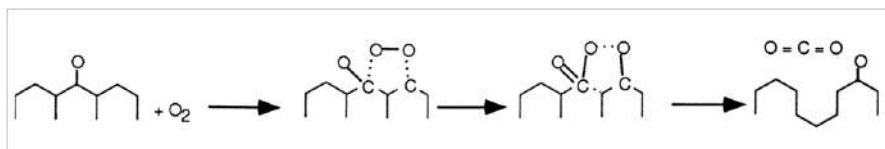


FIGURE 1.4 – Exemple de mécanisme de gazéification selon Ahmed et Back [16]

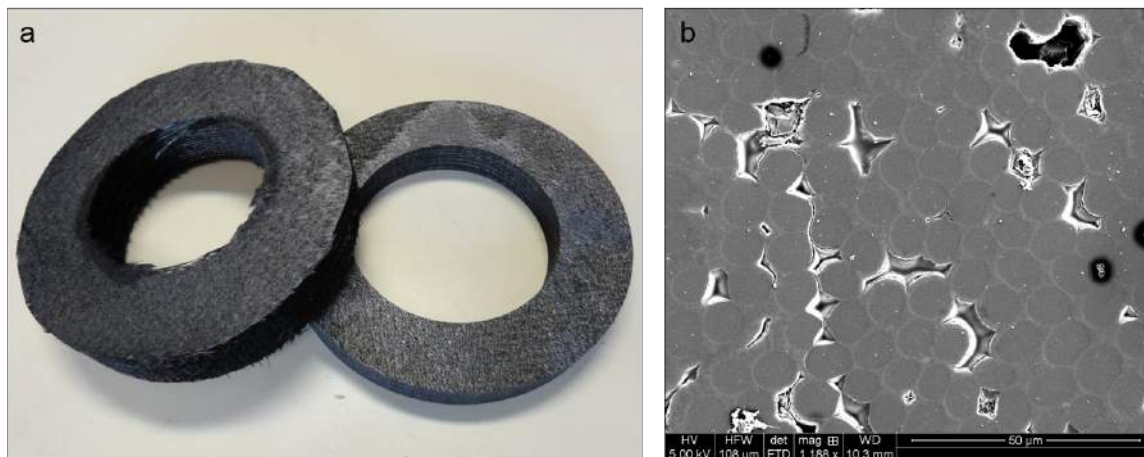


FIGURE 1.5 – Illustration de l'aspect de composites C/C : (a) image d'une préforme au stade I1 (gauche) et au stade I2 (b) observation au microscope électronique à balayage (MEB) d'un composite C/C densifié (image en électrons secondaires)

la littérature en trois étapes : l'adsorption des molécules oxygénées, le réarrangement des complexes surfaciques puis la désorption de CO et de CO<sub>2</sub>. La figure 1.4 illustre un exemple de mécanisme de formation de CO<sub>2</sub> à partir de carbones de bord de plan et d'une molécule d'oxygène gazeuse.

A chaque fois qu'un atome de carbone est gazéifié, deux liaisons de forte énergie sont laissées libres. Pour chaque liaison, trois cas sont possibles :

- cette liaison reste libre, on parlera alors de liaison pendante
- une molécule de l'atmosphère fonctionnalise la surface par chimisorption
- une liaison C-C se crée.

Dans tous les cas cette modification joue un rôle important dans les propriétés des carbones, tant du point de vue de leur réactivité que du point de vue comportemental, comme par exemple en tribologie.

### 1.1.2 Les composites carbone/carbone : élaboration, propriétés, applications

Un composite C/C contient une préforme constituée de fibres tissées ou filetées. Cette préforme (figure 1.5a) sert de support à une matrice de carbone déposée par voie gazeuse. L'infiltration en plusieurs cycles de la matrice par du carbone permet à partir de la préforme poreuse (de l'ordre de 75%) de densifier le matériau. La figure 1.5b montre une image MEB d'un composite densifié.

### 1.1.2.1 Synthèse des composites carbone/carbone

**1.1.2.1.1 Les fibres ex-PAN** Les fibres utilisées dans le matériau d'étude appartiennent à la catégorie des fibres fabriquées à partir de polymères, plus précisément de polyacrylonitrile (PAN). L'élaboration peut se résumer en trois étapes [18].

Tout d'abord l'extrusion dans une filière du polymère, obtenu à partir du monomère acrylonitrile  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{N}$  ainsi que d'autres monomères en faible quantité, ajoutés pour améliorer certaines étapes du procédé. Après l'extrusion sous contrainte d'étirement, un premier traitement thermique est appliqué jusqu'à  $300^\circ\text{C}$  sous air appelé stabilisation thermo-oxydante et permet la réticulation des chaînes polymères pour rendre le matériau infusible et l'évacuation des produits secondaires volatiles. Pendant le traitement, les fibres restent tendues pour maintenir la forme alors que le diamètre de la fibre se rétrécit. La principale transformation de cette étape est illustrée à la figure 1.6 : la modification des fonctions nitriles en cycles aromatiques supprime le caractère plastique de la fibre.

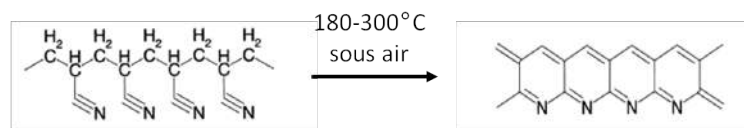


FIGURE 1.6 – Etape de stabilisation du PAN

Puis intervient un second traitement thermique, une pyrolyse de  $400$  à  $1500^\circ\text{C}$  sous atmosphère inerte. Au cours de cette étape une perte de masse de 50% est observée due au dégazage de molécules telles que l'eau, l'ammoniac, le monoxyde de carbone, le dioxyde de carbone.... La jonction de blocs de cycles qui se produit entraîne la formation d'une structure semblable au graphite dont les plans sont dans la direction de la fibre. A la fin de cette étape la densité de la fibre atteint  $1,7 \text{ g/cm}^3$ .

Enfin un dernier traitement thermique facultatif est parfois réalisé, la graphitisation à haute température. La température de consigne au cours de cette étape peut atteindre  $3000^\circ\text{C}$ . L'utilisation de l'argon est systématique puisque l'azote n'est plus chimiquement inerte au dessus de  $2000^\circ\text{C}$ . Plus le traitement thermique est long et s'effectue à haute température, plus l'orientation préférentielle due à la cristallisation en graphite s'améliore. Dans l'industrie cette étape est optionnelle du fait de son coût.

La modification des paramètres de ces étapes permet de moduler les propriétés de la fibre, principalement le module de Young ou la contrainte à rupture. Les fibres ex-PAN sont classées en trois catégories selon leur module d'élasticité :

- LM (Low Modulus) : fibres à faible module d'élasticité ( $70 - 190 \text{ GPa}$ )
- IM (Intermediate Modulus) : fibres à module intermédiaire ( $190 - 280 \text{ GPa}$ )
- HM (High Modulus) fibres à haut module ( $280 - 400 \text{ GPa}$ )

**1.1.2.1.2 La préforme** L'élaboration de composite C/C commence par l'agencement des fibres, appelé préforme, qui constitue le renfort. Il existe deux types d'agencements en fonction de l'application visée pour le composite final : préformes tissées ou aiguilletées.

Les matériaux présentés ici font appel à des préformes aiguilletées. Celles-ci sont obtenues en alignant les fibres ex-PAN pré-oxydées de façon à former des nappes unidirectionnelles. Ces nappes sont ensuite superposées avec un angle de  $60^\circ$  entre elles. La nappe

initiale est maintenue en tension tandis que la nappe suivante est placée au-dessus et pliée en bout (figure 1.7). Le nombre de nappes définit l'épaisseur de la préforme.

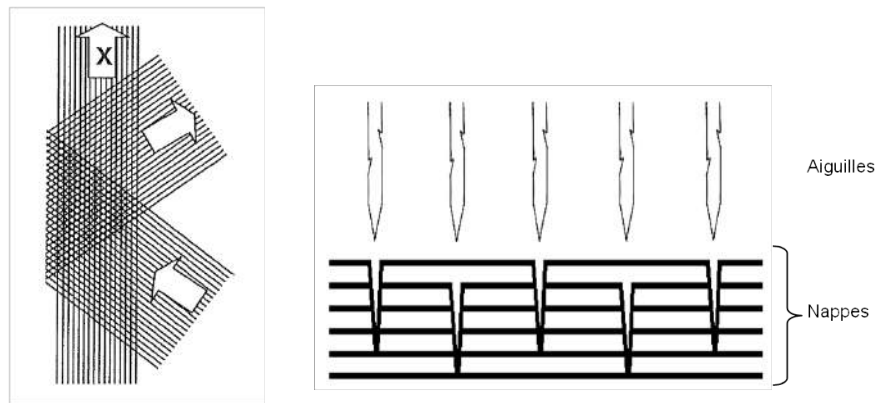


FIGURE 1.7 – Schéma de superposition (à gauche) et de l'aiguillage (à droite) des nappes de fibres de carbone pour former des préformes

L'étape suivante consiste à faire traverser ces nappes par des 'aiguilles' qui entraînent une partie des fibres perpendiculairement aux nappes et assurent la cohésion tridimensionnelle de la structure (figure 1.7).

La mise en place des fibres dans une structure tridimensionnelle s'effectue entre l'étape de stabilisation thermo-oxydante et celle de pyrolyse, de manière à s'assurer que les fibres conservent une certaine souplesse et qu'elles ne rompent pas durant le processus. La préforme ainsi formée correspond au stade dit I0 de densification. La porosité du matériau est alors de l'ordre de 75%.

**1.1.2.1.3 La matrice** La matrice des composites C/C peut-être obtenue de deux manières : par voie liquide ou voie gazeuse. Bien que plus longue et plus coûteuse, l'infiltration chimique par voie gazeuse (ou CVI, pour Chemical Vapor Infiltration) permet d'obtenir des propriétés finales supérieures ainsi qu'une meilleure reproductibilité. Cette voie est ainsi le plus souvent privilégiée.

Au cours de la CVI la préforme est soumise à un flux de précurseurs gazeux, généralement du gaz naturel ou du propane, à haute température (900 à 1100°C). Dans un premier temps le four de synthèse permet une maturation de la phase vapeur, qui par réactions homogènes décompose le précurseur en espèces réactionnelles intermédiaires. Puis sous l'effet de la température, la préforme et les réactifs réagissent de manière à former une phase stable qui s'absorbe à la surface du substrat. La réaction dite de craquage se produit dans le cas du méthane selon le bilan :



Le carbone issu de ce craquage est appelé carbone pyrolytique ou pyrocarbone (PyC), il s'agit d'un carbone turbostratique.

La pression influence fortement l'homogénéité de la densification. En effet comme il y a compétition entre la diffusion des gaz au sein des pores et la réaction chimique du dépôt, si le système est trop réactif, les pores auront tendance à se boucher en bord de préforme et le

matériau final présentera une importante porosité résiduelle. Ainsi une maîtrise de la température ainsi qu'une faible pression permet de diminuer la vitesse de réaction de la phase gazeuse et d'augmenter le libre parcours moyen des molécules avant réaction. Industriellement, la CVI de type isotherme et isobare (I-CVI) est la plus utilisée car elle permet de traiter simultanément un grand nombre de pièces à un bon avancement de densification.

### 1.1.2.2 L'interface fibre/matrice

La capacité d'une interface fibre/matrice à dévier les fissures matricielles est primordiale et dépend du mode d'endommagement de l'interface, lui-même régi par la force de la liaison fibre/matrice.

L'adhésion entre la fibre et la matrice est fonction de la microstructure de l'interface et donc du mode d'élaboration. Trois facteurs principaux qui dépendent de la nature de la fibre, de la matrice, et du mode d'élaboration impactent l'adhérence [19] : la rugosité de la fibre, les liaisons chimiques entre la fibre et la matrice et les contraintes résiduelles du procédé d'élaboration (CVI).

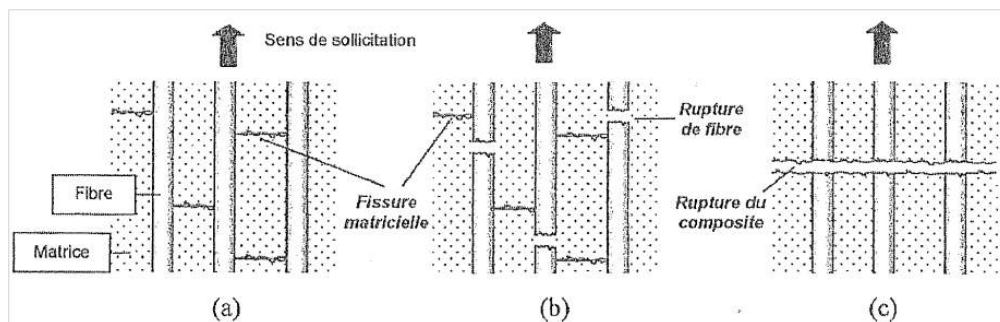


FIGURE 1.8 – Mécanismes d'endommagement des composites en fonction de la classe de l'interface : I (a), II (b) et III (c) [19]

Une classification des composites en fonction de la force de leurs liaisons fibre/matrice a été le résultat de deux études [20, 21]. Le schéma de la figure 1.8 illustre le déroulement de l'endommagement en fonction de la classe de l'interface.

- Classe I, liaison fibre/matrice faible : lors de la propagation d'une fissure matricielle, il y a endommagement de l'interface. Comme elle présente une liaison faible, le décollement et le glissement de la fibre nécessitent peu d'énergie. Les fissures sont donc déviées et les fibres ne sont pas atteintes. Le transfert d'effort entre la matrice et la fibre est inexistant. L'endommagement du matériau se manifeste par la multiplication des fissures matricielles et l'augmentation de la décohésion fibre/matrice. Lorsque cette décohésion est totale, seules les fibres supportent la charge. La rupture du matériau est donc gouvernée par celle des fibres, les contraintes observées à rupture sont généralement assez faibles.
- Classe II, liaison fibre/matrice modérée : dans ce cas, le glissement de la fibre à l'intérieur de la gaine matricielle est limité à une certaine longueur. Au-delà, la propagation de la décohésion requiert plus d'énergie que la rupture de la fibre qui a donc lieu. La matrice se trouve alors à nouveau sous contrainte. Les fibres ne sont jamais totale-



ment déliées de la matrice. De ce fait, la charge est en permanence supportée par les fibres et la matrice. Les contraintes à rupture observées sont souvent fortes.

- Classe III, liaison fibre/matrice forte : lorsque la liaison fibre/matrice est forte, la décohésion demande plus d'énergie que la rupture. Il y a donc rupture de la fibre dans le cas où une fissure matricielle se propage à une interface. Le matériau présente donc le comportement fragile de sa matrice.

Outre l'endommagement mécanique des composites, la nature de l'interface fibre/matrice impacte fortement la dégradation du matériau par oxydation. En effet, l'oxydation est plus propice dans les lieux de faible cohésion du matériau où les gaz accèdent plus facilement. Concernant notre matériau d'étude, ce phénomène mis en évidence par Podgorski [3], est bien visible sur le cliché MEB de la figure 1.9.

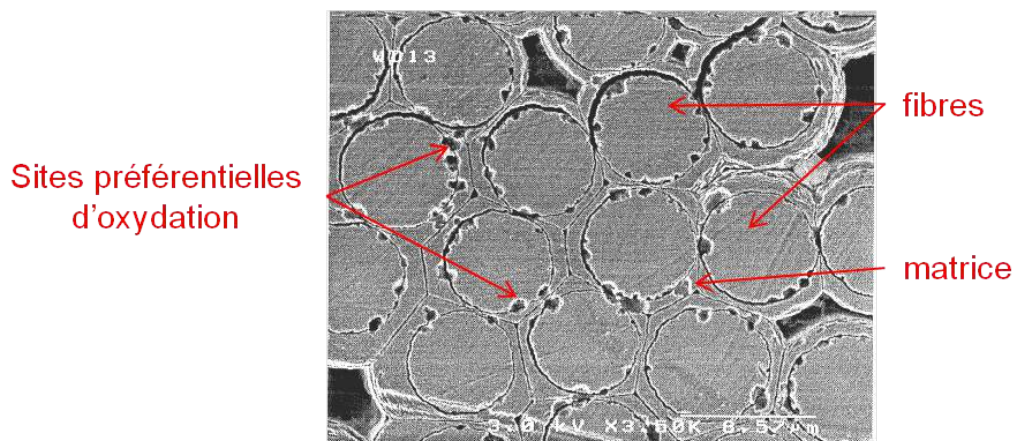


FIGURE 1.9 – Composite C/C oxydé sous air sec à 600°C [3] (image MEB en électrons secondaires)

Lorsque l'oxydation des interfaces se produit, la modification de la microstructure de l'interface intervient, affaiblissant le contact entre la fibre et la matrice. A terme la modification de l'interface par oxydation peut être homogène dans tout le matériau et donc induire un changement de son comportement mécanique.

### 1.1.2.3 Description, propriétés et applications du matériau d'étude

Le schéma de la figure 1.10 récapitule les étapes de l'élaboration des composites C/C. La densification par I-CVI produit des effets dits cœur-bord ou de peau, où l'épaisseur du dépôt de PyC est plus importante au bord qu'à cœur. Cela a pour conséquence de limiter l'accès des gaz à cœur du matériau. Pour réduire cet effet, la densification est réalisée en deux cycles, séparés par une étape d'usinage intermédiaire afin de dégager la surface du matériau : c'est l'écroutage.

Les composites C/C finis ont de très bonnes propriétés mécaniques et thermiques qu'ils conservent jusqu'à 3000°C en atmosphère inerte. Le tableau 1.2 en liste quelques-unes [22]. Ces bonnes propriétés rapportées à leur faible densité rendent les composites C/C très compétitifs par rapport à l'acier [7, 23] (voir tableau 1.3). De plus, ils ont une bonne inertie chimique : ils sont insensibles aux acides forts, aux alcalins ou aux agents réducteurs.



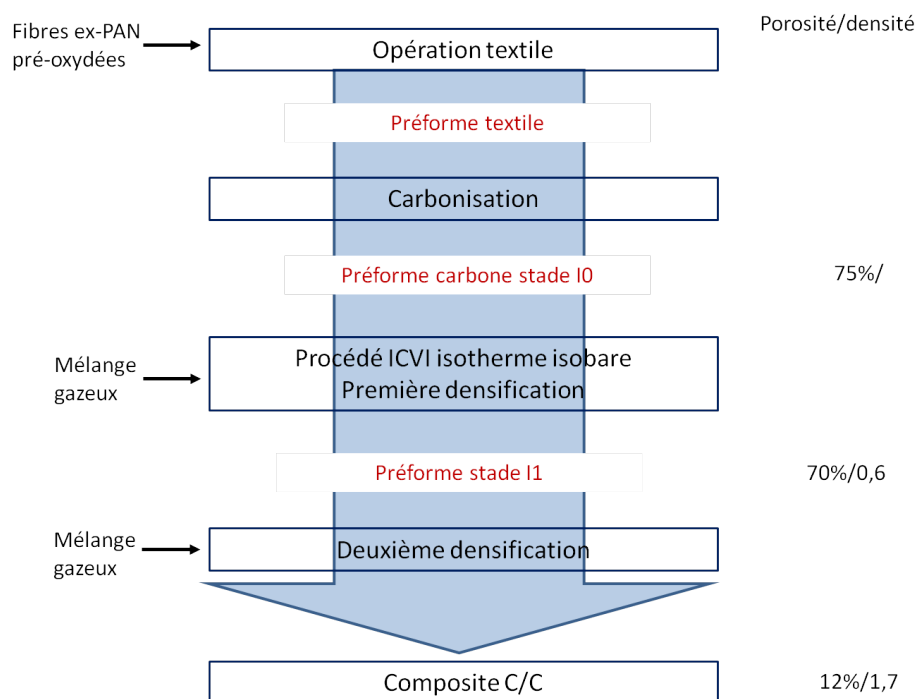


FIGURE 1.10 – Schéma général de l'élaboration des composites C/C étudiés

Densité	1,75
Module élastique (GPa)	20-25
Résistance à la traction selon l'axe z (MPa)	45-80
Résistance à la compression selon l'axe z (MPa)	100
Résistance au cisaillement (MPa)	25-30
Coeff. de dilatation thermique ( $10^{-6} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ )	-1 à 2

TABEAU 1.2 – Quelques propriétés des composites C/C [22]

Industriellement les composites C/C ont trouvé leur place dans plusieurs domaines. Le descriptif des procédés entrant en jeu pour l'élaboration de ces matériaux justifie que leur coût de fabrication soit élevé. Cependant leurs performances font d'eux des matériaux de premier choix dans les domaines où la performance prime sur le coût de mise en œuvre. Deux applications hautement technologiques sont données en exemple.

Les premiers exemples sont les cols de tuyères de fusées (Figure 1.11) ou de missiles, ainsi que les protections de rentrée atmosphérique nécessitant une bonne résistance à l'ablation. Les conditions rencontrées y sont extrêmes (frottement avec du gaz à 2800 km/h ainsi qu'une température atteignant 3000°C). Bien que les composites C/C soient oxydables, comme les durées de fonctionnement sont très courtes, ils sont adaptés à cette utilisation.

L'autre application, qui concerne 75% de la production des composites C/C dans le monde est le freinage aéronautique. Les manœuvres d'atterrissage simple ou d'urgence sur des appareils de type A340 nécessitent que le dispositif de freinage absorbe jusqu'à 1 milliard de joules en quelques secondes. La constance de leurs performances tribologiques, à chaud comme à froid, à faible ou forte vitesse explique l'utilisation des composites C/C. En pra-

Propriétés	Brutes		rapport à la densité	
	C/C	Acier	C/C	Acier
Conductivité thermique( $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )	80	40	45	5
Contrainte à rupture (MPa)	130	900	75	115
Module élastique (GPa)	20-25	200	14	25
Densité	1,75	7,8	-	-

TABLEAU 1.3 – Comparaison des propriétés de l’acier et des composites C/C extraites de [7, 23]

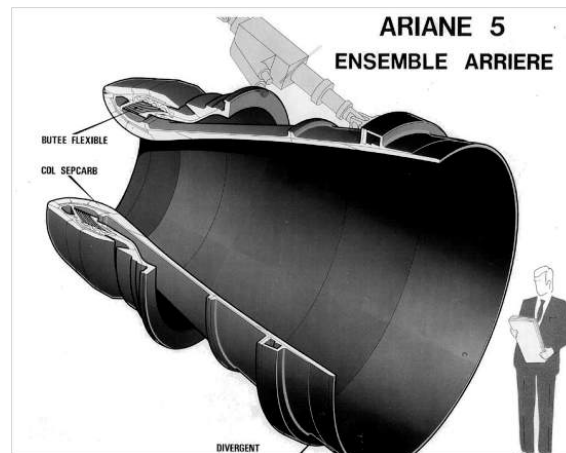


FIGURE 1.11 – Ensemble arrière de la fusée Ariane 5

tique ils sont employés selon un empilement de disques frottants les uns sur les autres (figure 1.12). De nos jours, tous les avions moyen et long-courrier possèdent des disques en composite C/C. Seuls les avions de petites tailles utilisent encore des disques de frein en acier.



FIGURE 1.12 – Dispositif de freinage utilisé dans l’aéronautique

# Conclusion

Dans ce chapitre les caractéristiques les plus importantes du carbone et des composites carbone-carbone ont été détaillées. Nous avons vu que la légèreté et les très bonnes propriétés thermo-mécaniques d'un composite C/C en font un matériau de choix pour de nombreuses applications. Cependant, des modifications du matériau sont nécessaires pour améliorer leurs propriétés (mécaniques, coefficient de diffusion thermique, résistance à l'oxydation...). Les éléments présentés jusqu'ici sur le carbone et les matériaux C/C sont une base d'appui pour la suite du mémoire, à la fois pour l'étude d'interfaces carbone|céramique dans la première partie, mais aussi pour l'élaboration de matériaux dans la seconde partie.

## **Première partie**

**Simulation d'interfaces carbone|nitrure  
d'aluminium et carbone|alumine par  
dynamique moléculaire *ab initio***



# Chapitre 2

## Synthèse bibliographique : modélisation de matériaux non cristallins

L'objectif de la première partie de ce mémoire est de se pencher sur les interfaces carbonées|céramiques qui peuvent exister par une approche prédictive de simulation en dynamique moléculaire. Les systèmes hétérogènes à simuler ne sont donc que partiellement cristallins. Ce premier chapitre va donc s'efforcer à aborder brièvement les travaux existants dans la littérature pour modéliser des matériaux non cristallins ainsi que les problématiques qui en découlent.

### 2.1 Problématiques de création d'interfaces

Une part des efforts pour améliorer les propriétés des composites C/C consiste à introduire des céramiques dans ceux-ci. Ces efforts s'appuient sur les connaissances chimiques des composants ajoutés. Cette approche expérimentale implique cependant de nombreux cycles tests/mesures/validation coûteux en temps et en argent.

De manière générale, l'obtention de mesures structurales ou chimiques à l'échelle moléculaire relève souvent de prouesses techniques liées à la difficulté de l'échelle de travail. Il semble donc qu'il y ait un intérêt certain à anticiper, par une approche de simulation, le comportement ainsi que l'organisation de l'interface céramique|carbone qui existe dans le matériau final. La recherche expérimentale pourrait de cette manière être mieux guidée.

La simulation des énergies d'interfaces solide-solide est utilisée depuis quelques années grâce à la théorie de la densité de la fonctionnelle (DFT). La méthodologie générale pour créer un modèle d'interface entre deux phases cristallines A et B est illustrée à la figure 2.1. Après avoir déterminé les directions cristallographiques à connecter entre elles (étape 1), une adaptation de la taille des deux phases est nécessaire pour réaliser l'interface. Deux approches existent pour cette étape :

- Soit une surface de maille 1x1 est utilisée pour les deux phases, les paramètres de maille sont modifiés jusqu'à l'obtention d'un modèle atomistiquement cohérent. Cette méthode fonctionne particulièrement bien lorsque la discordance, c'est à dire l'écart entre les paramètres de maille des deux phases cristallines A et B, est faible.

- Soit des nombres entiers de maille  $p$  et  $q$  de chaque phase A et B sont choisis de manière à se rapprocher le plus possible du rapport entre les paramètres de maille, la discordance est de cette manière minimisée.

En pratique cette seconde méthode est peu appliquée car elle entraîne systématiquement une hausse conséquente du nombre d'atomes à simuler et donc du temps de calcul. Il s'avère même que malgré une discordance de 35%, la surestimation du travail de séparation d'un système Si|Cu n'est que de 3% [24], ce qui prouve que dans certains cas une forte discordance n'est pas un frein.

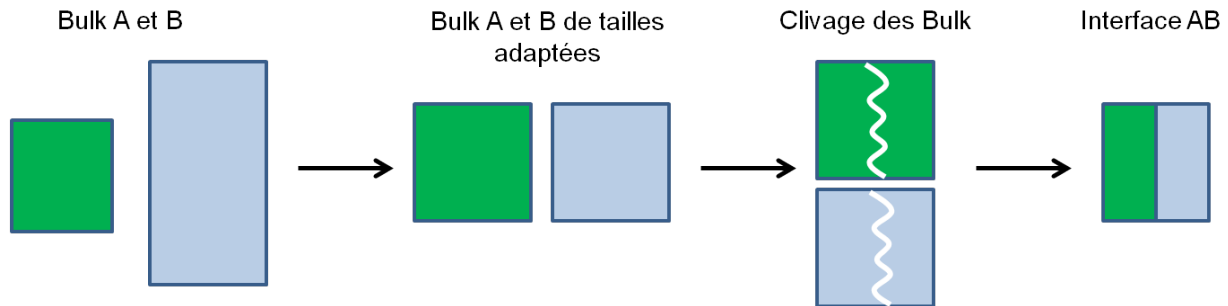


FIGURE 2.1 – Etapes aboutissant à la création d'un modèle d'interface A|B

Ces subtilités techniques sont très bien expliquées dans les travaux de Martin *et al* [25]. Une utilisation pour la simulation d'empilements de couches Li|CuO y est détaillée dans le cadre d'applications aux batteries lithium-ions.

La simulation d'interfaces solide|solide a été étendue à d'autres applications, comme par exemple la métallisation de circuits imprimés. Les travaux de Hashibon [26] évaluent ainsi la stabilité, le mouillage et le mode de croissance de mono ou multi-couches de cuivre déposée(s) sur du tantale par cette méthodologie.

La difficulté dans le cas d'interfaces carbone|céramique est que la phase carbone de la matrice n'est pas cristalline. L'évaluation des énergies d'interface ne peut donc pas être réalisée de cette manière. Une approche par dynamique moléculaire est une autre possibilité.

La dynamique moléculaire (DM) est un outil puissant qui permet de modéliser le comportement d'un groupe d'atomes ou de molécules dans des conditions de température et de pression ou de volume définis. Les positions des atomes et les forces d'interactions interparticules qui en découlent servent à calculer les déplacements au cours du temps de ces particules. Plusieurs formalismes existent, le choix de celui-ci influence la taille des systèmes étudiables, la précision des propriétés obtenues ainsi que les durées de calcul.

Les systèmes ont des tailles de quelques centaines à plusieurs dizaines de milliers d'atomes et les durées réelles simulées s'échelonnent entre quelques picosecondes et quelques nanosecondes. La DM est utilisée dans un grand nombre de domaines de la chimie, que ce soit la réactivité de surface ou l'étude de chemins réactionnels et plus particulièrement pour ce qui nous intéresse, l'organisation structurale de systèmes désordonnés et l'interface cristal|système désordonné [27, 28].

La sous-partie suivante traitera les principales études de la littérature qui abordent des problématiques semblables.

## 2.2 Obtention de modèles structuraux de matériaux non cristallins par dynamique moléculaire

La principale approche utilisée pour simuler la formation de systèmes mono-atomiques et poly-atomiques amorphes est d'imposer, à partir d'un système à l'état liquide, une trempe rapide de la température, puis de simuler un certain temps à basse température pour permettre au système de se relaxer avant de calculer les propriétés de la phase amorphe obtenue. Cette méthode est utilisée depuis une vingtaine d'années et permet de générer des structures généralement métastables dans des conditions thermodynamiques données (densité, composition) car le système est guidé par la thermodynamique mais contraint par la cinétique. La précision des résultats et la taille des systèmes étudiés progressent au fur et à mesure que les performances des ordinateurs et des codes de calcul s'améliorent.

Ce coût calculatoire dépend fortement du formalisme (précision) adopté pour décrire les interactions entre atomes. Il peut varier de plusieurs ordres de grandeurs, pour un système de même taille, selon que l'on utilise des approches *ab initio* (description explicite de la structure électronique) ou un champ de force empirique.

La simulation par trempe a rapidement été employée comme une manière de modéliser l'organisation d'un dépôt amorphe obtenue par des procédés de type dépôt par voie physique (PVD) [29–32]. En PVD, des ions de forte énergie sont projetés sur une source, de laquelle des atomes sont arrachés. Ces atomes vont se déposer sur une cible froide, où ils refroidissent rapidement pour former une phase plus ou moins organisée. La simulation par trempe permet un bon parallèle à l'expérimental.

Une des premières études est celle de Marks *et al* [29], qui porte sur un système de 64 atomes de carbone à forte densité ( $2.9 \text{ g/cm}^3$ ) via le formalisme CPMD. A partir d'une configuration initiale aléatoire, une trempe de 5000 K à 300 K imposée à une vitesse de l'ordre de  $10^{16} \text{ K/s}$  aboutit à la formation d'un carbone amorphe tétrahédrique c'est à dire un carbone pour lequel une majorité des atomes possède un environnement de type  $\text{sp}^3$  (tétravalent).

Il s'avère que le taux de  $\text{sp}^3$  diminue lorsque la durée de refroidissement augmente et donc lorsque la vitesse de trempe diminue. Il devient même plus faible que le taux mesuré expérimentalement, pour un temps de refroidissement suffisamment long. Ce résultat a entraîné des interrogations, puisque la communauté scientifique s'attendait à ce les modèles soient assez éloignés de la réalité étant donnée la vitesse de trempe employée.

Plus tard, Rosato *et al* [30] ont, via un formalisme de TBMD (TB=tight binding, liaisons fortes), étudié un système semblable. Comme le TBMD permet des simulations à plus grande échelle et à moindre coût calculatoire, un système de plus grande taille (216 atomes) subit une trempe à plus faible vitesse ( $10^{14} \text{ K/s}$ ). La caractérisation du carbone amorphe obtenu est comparée aux résultats de Marks *et al* [29]. Les conclusions de cette étude sont que, dans des conditions comparables, le formalisme utilisé peut faire varier la structure amorphe et liquide du carbone et que là aussi le taux de carbone  $\text{sp}^3$  diminue lorsque la vitesse de trempe diminue. En effet la vitesse de trempe la plus lente aboutit à une structure feuilleté de graphite (figure 2.2) contenant uniquement des carbones  $\text{sp}^2$ .

Malgré un engouement croissant pour la technique de la trempe d'un liquide, à ses débuts une certaine retenue a persisté à propos de la pertinence de son utilisation. La raison



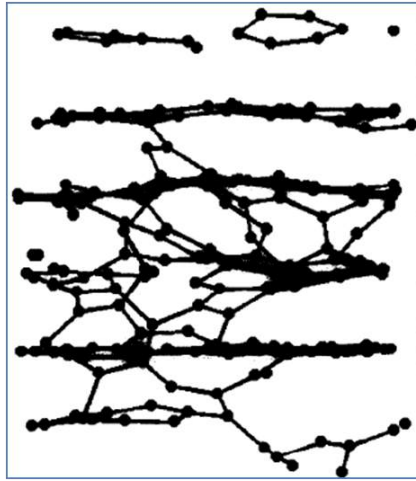


FIGURE 2.2 – Structure du carbone amorphe obtenu par la trempe du carbone liquide de densité  $2.9\text{g/cm}^3$  à  $4,4 \cdot 10^{14}\text{ K/s}$  [30]

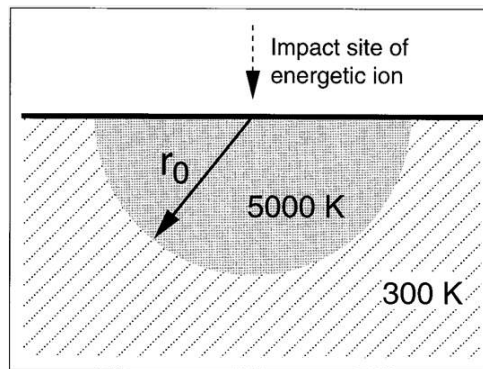


FIGURE 2.3 – Schéma des conditions initiales du modèle analytique du phénomène de "thermal spike" de Marks [33]

principale de cette réserve est la suivante : les vitesses de trempe utilisées paraissent physiquement irréalistes. Elles sont imposées par les contraintes de temps de calcul et non choisies en s'appuyant sur des principes physiques.

Marks [33] s'est de ce fait intéressé au cas particulier de l'implantation ionique, c'est à dire à la formation d'un carbone amorphe tétrahédrique (taC) sur un substrat de carbone diamant. Dans ce procédé, un ion à très forte énergie (généralement de l'argon) est projeté sur un substrat. L'impact de l'ion fait fondre instantanément le carbone d'une zone dont la géométrie est une demi-sphère de rayon  $r_0$  en carbone à l'état liquide. Ce phénomène est appelé communément "thermal spike", le schéma de la figure 2.3 illustre le modèle correspondant utilisé.

La taille du rayon croît avec l'énergie de l'ion envoyé : le fort coefficient de diffusion thermique du substrat favorise la propagation de la zone à l'état liquide (à 5000 K) plutôt que l'augmentation de la température de celle-ci à rayon constant. De plus toujours du fait de ce fort coefficient de diffusion la zone liquide au contact du diamant froid se refroidit rapidement pour former du taC.

En s'appuyant sur ce schéma, Marks a estimé par le biais de la résolution analytique de

l'équation de diffusion de la chaleur le temps nécessaire pour que le refroidissement de la zone liquide se produise. Puis il a comparé ce résultat aux vitesses de trempe utilisées dans deux approches de simulation, qui généraient des modèles aux propriétés très similaires de celles de la réalité. Il découle de cette étude que dans tous les cas un refroidissement en seulement quelques dixièmes de picosecondes est représentatif de la réalité. Le temps nécessaire pour que la zone à l'état liquide descende en dessous de la température minimale pour que des réarrangements d'atomes se produisent, soit 3000 K, correspond à une vitesse de trempe de l'ordre de  $10^{16}$  K/s, ce qui est beaucoup plus élevé que ce qu'à quoi s'attendait la communauté scientifique.

Ce résultat explique pourquoi le taux de carbone  $sp^3$  s'écarte de l'expérimental lorsque la vitesse de trempe de simulation est diminuée dans l'étude précédente [29] : la vitesse réelle de trempe est bien très rapide. Marks conclue que la technique de simulation de la trempe d'un liquide est un modèle réaliste dans le cas de l'implantation ionique. La simple adaptation des paramètres physiques de calcul permet d'aborder les cas de substrat de nature autre que du diamant.

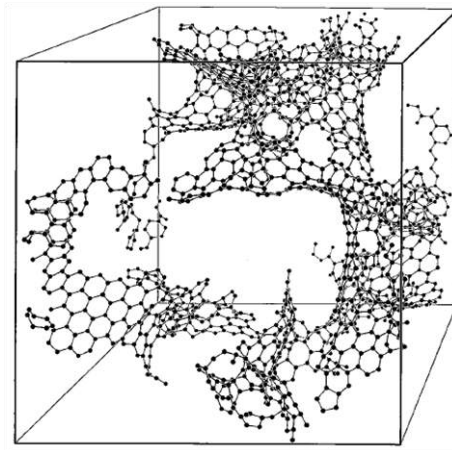


FIGURE 2.4 – Mono-couches de graphène dans un système Si-C-N. Seuls les atomes de carbone sont affichés [32]

La technique de simulation par trempe d'un liquide a aussi été utilisée dans des travaux portants sur des systèmes amorphes poly-atomiques. Par exemple, Houska *et al* [31] ainsi que Resta *et al* [32] se sont intéressés à la simulation de la trempe de systèmes SiBCN et SiCN respectivement.

La première publication [31] cherche à déterminer la structure de dépôts amorphes en fonction de la densité du système de départ, de la vitesse de trempe et du taux d'azote dans le système SiBCN. Ces simulations utilisent le formalisme CPMD sur des systèmes d'une centaine d'atomes. Elles permettent de proposer des pistes pour régler un problème expérimental d'élaboration de SiBCN par PVD, à savoir augmenter le taux d'azote dans le dépôt.

Les seconds travaux [32] portent sur la trempe de cinq compositions du ternaire Si-C-N. Le formalisme employé est celui de dynamique moléculaire avec un champ de force empirique et permet de travailler sur un très grand nombre d'atomes (environ 4000) ce qui apporte une grande précision statistique. Ici les auteurs se penchent sur la coordination du silicium et l'organisation des autres atomes autour de celui-ci. Comme le silicium se lie

prioritairement à l'azote, lorsque le rapport C/Si libre est important, l'apparition de larges domaines de mono-couches de graphène est observée (Figure 2.4).

Plus récemment encore la stratégie de la simulation de la trempe de phases liquides a fait ses preuves pour d'autre systèmes. Des corrélations ont ainsi été faites entre des simulations et des résultats expérimentaux, que ce soit via des données structurales (DRX) pour un verre chalcogénide  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  [34], par de la microscopie électronique à transmission à haute résolution (HRTEM) pour déterminer la texture d'un carbone anisotrope [35], ou par l'évaluation du spectre électronique ainsi que du caractère semi-métallique d'un amorphe  $\text{B}_4\text{C}$  [36].

Pallier *et al* [37] ont même réuni dans la même étude la caractérisation expérimentale d'un dépôt de carbure de bore, obtenu par CVD à  $1000^\circ\text{C}$ , par DRX, diffraction des neutrons, résonance magnétique nucléaire à angle magique de spin (RMN AMS) et spectroscopie par absorption de rayon X et la caractérisation du modèle obtenu par simulation. La corrélation entre les données expérimentales et celles données par le modèle est très bonne.

La dynamique moléculaire est donc un moyen puissant et pertinent pour obtenir par une approche théorique des informations sur la structure et l'organisation de phases amorphes et partiellement cristallines, obtenues en passant par un stade de haute température.

# Conclusion

Dans ce chapitre les principales difficultés de la simulation de matériaux non-cristallins par dynamique moléculaire ont été identifiées. La limitation par les capacités des machines de calculs influence grandement les choix de simulation.

Pour que les durées de calcul soient raisonnables, la taille des systèmes doit être limitée à quelques centaines d'atomes dans le cas de la dynamique moléculaire *ab initio*. Cette contrainte réduit les possibilités de parallèles entre les modèles et les propriétés macroscopiques des matériaux, puisque les volumes des boîtes de simulation sont ainsi de l'ordre du nm<sup>3</sup>.

Par ailleurs le nombre de pas de calcul doit être maîtrisé et donc les vitesses de trempe sont maintenues à des valeurs de l'ordre de 10<sup>14</sup> à 10<sup>16</sup> K/s, ce qui paraît des vitesses de refroidissement excessivement éloignées de la réalité. Cependant nous avons pu voir que cette vitesse permettait d'obtenir des résultats corrects dans plusieurs études et qu'en particulier elle était très proche de la réalité dans le cas de l'implémentation ionique.

C'est donc avec ces notions en tête que doivent être fait par la suite le choix des systèmes de l'étude ainsi que les protocoles de simulation. Le chapitre suivant va pour le moment se concentrer sur les aspects théoriques et méthodologiques employés pour effectuer de la dynamique moléculaire *ab initio* dans le formalisme de Car et Parrinello (CPMD, [38]).



# Chapitre 3

## La dynamique moléculaire *ab initio*

Dans ce chapitre nous présentons les techniques de dynamique moléculaire *ab initio* (AIMD) permettant de simuler le comportement dynamique d'un ensemble d'atomes en interaction. Dans un premier temps nous décrivons comment il est possible de calculer l'énergie totale du système, avec une prise en compte explicite de la structure électronique, par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Dans un second temps nous présentons les équations dynamiques dans le formalisme de type Born-Oppenheimer (BOMD) ainsi que dans l'approche de Lagrangien étendu proposée par Car et Parrinello, qui permet généralement d'accéder à des durées de simulation plus importantes. La partie qui suit s'inspire fortement d'un article de revue de Rodolphe Vuilleumier [27].

### 3.1 Hamiltonien et séparation adiabatique

Nous nous intéressons au cas d'un système de  $N$  noyaux atomiques (parfois également notés ions) et  $N_e$  électrons en interaction. Ces particules sont généralement confinées dans un volume donné et présentant des conditions périodiques aux limites. La fonction d'onde  $\Psi_s(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_e})$ , où  $\mathbf{R}_I$  et  $\mathbf{r}_i$  sont les positions du noyau  $I$  et de l'électron  $i$ , décrit l'état quantique du système à un instant donné. La dynamique de ce système est gouvernée par son hamiltonien total :

$$\hat{H}_T = \hat{T}_N + \hat{V}_{NN} + \hat{H} \quad (3.1)$$

où  $\hat{T}_N$  est l'opérateur énergie cinétique des noyaux,  $\hat{V}_{NN}$  l'opérateur de répulsion Coulombienne noyau-noyau et  $\hat{H}$  l'hamiltonien électronique, incluant les interactions électron-électron et noyau-électron ainsi que l'énergie cinétique des électrons :

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{Ne} \quad (3.2)$$

Résoudre un tel système dynamique s'avère extrêmement complexe. Dans la plupart des calculs effectués sur des systèmes moléculaires ou de phases condensées liquides ou solides on tire généralement profit de la grande différence de masse qui existe entre les noyaux et les électrons. Ainsi, dans l'approximation de Born-Oppenheimer de séparation adiabatique, on considère que les électrons s'adaptent instantanément à la géométrie des noyaux, ce qui

permet de factoriser la fonction d'onde du système (Eq. 3.1) de la manière suivante :

$$\Psi_s(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_e}; \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N) = \Psi_N(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N) \Psi_0(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_e}; \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N) \quad (3.3)$$

où  $\Psi_0(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_e}; \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N)$  est la fonction d'onde de l'état fondamental de l'hamiltonien électronique pour la configuration (ou géométrie)  $\{\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N\}$  des noyaux fixée et  $\Psi_N(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N)$  est la fonction d'onde nucléaire.

En définissant  $E_0(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N) = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle$  l'énergie électronique fondamentale de cette géométrie on peut réécrire l'hamiltonien total de l'équation 3.1 de la manière suivante :

$$\hat{H}_T = \hat{T}_N + \hat{V}_{NN} + E_0(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N) \quad (3.4)$$

L'hamiltonien ainsi décrit ne dépend plus que des noyaux, les électrons n'intervenant que dans le calcul de l'énergie potentielle  $E_0(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N)$ . D'autre part, les noyaux étant lourds, leur comportement peut-être décrit par la mécanique classique, les électrons étant uniquement pris en compte pour déterminer le potentiel dans lequel les noyaux évoluent. Ceci est la base des techniques AIMD que nous décrirons section 3.3. Nous commençons par présenter plus en détail le calcul de  $E_0(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N)$  selon la théorie de la fonctionnelle de la densité.

## 3.2 Calcul de l'énergie par la théorie de la fonctionnelle de la densité

Nous cherchons ici à déterminer l'énergie électronique de l'état fondamental pour une géométrie des noyaux donnée  $\{\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N\}$ . Nous rappelons l'Hamiltonien électronique :

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext} \quad (3.5)$$

Ici par rapport à l'équation 3.2, le terme  $\hat{V}_{ext}$ , qui se substitue au terme  $\hat{V}_{Ne}$ , indique le potentiel (extérieur) créé par les noyaux dans cette géométrie.  $\hat{T}$  est l'opérateur énergie cinétique :

$$\hat{T} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \nabla_i^2 \quad (3.6)$$

et  $\hat{V}_{ee}$  représente les interactions électrostatiques électron-électron :

$$\hat{V}_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (3.7)$$

La fonction d'onde électronique de l'état fondamental  $\Psi_0$  est une fonction complexe de  $3N_e$  variables qui doit satisfaire la condition d'antisymétrie des fermions :

$$\Psi_0(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_{N_e}) = -\Psi_0(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_{N_e}). \quad (3.8)$$

C'est le vecteur propre de  $\hat{H}$  associé à la plus faible valeur propre  $E_0$ , énergie du système à l'état fondamental :

$$\hat{H} \Psi_0(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_{N_e}) = E_0 \Psi_0(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_{N_e}). \quad (3.9)$$

$\Psi_0$  et  $E_0$  peuvent également être obtenues par un principe variationnel :

$$E_0 = \min_{\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_e})} \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle. \quad (3.10)$$

Nous allons brièvement décrire maintenant les théorèmes de Hohenberg et Kohn qui montrent que  $\Psi_0$  peut-être entièrement décrite par une fonction de trois variables : la densité électronique. Ces théorèmes servent de base à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

### 3.2.1 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

Le premier théorème établit que la densité électronique de l'état fondamental  $\rho_0(\mathbf{r})$  d'un système de particules interagissant dans un potentiel externe  $V_{ext}(\mathbf{r})$  détermine ce potentiel de manière univoque. Ainsi comme  $\rho(\mathbf{r})$  définit le potentiel externe, elle définit aussi, via la résolution de 3.9, la fonction d'onde électronique de l'état fondamental et son énergie.

Le second théorème stipule l'existence d'une fonctionnelle universelle  $E[\rho(\mathbf{r})]$  valide pour tout potentiel  $V_{ext}(\mathbf{r})$ . Pour un potentiel externe donné l'énergie exacte de l'état fondamental du système correspond au minimum global de cette fonctionnelle et la densité qui minimise la fonctionnelle est la densité exacte de l'état fondamental  $\rho_0(\mathbf{r})$  :  $E[\rho(\mathbf{r})]$  suffit à la détermination de l'énergie et de la densité exacte de l'état fondamental. Ainsi l'énergie du système s'exprime de la manière suivante :

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \int V_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[\rho(\mathbf{r})] \quad (3.11)$$

Où  $F[\rho(\mathbf{r})]$  est la fonctionnelle de Hohenberg-Kohn définie par :

$$F[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + J[\rho(\mathbf{r})] + E_{ec}[\rho(\mathbf{r})] \quad (3.12)$$

Dans cette équation le premier terme est la fonctionnelle énergie cinétique, le second terme tient compte des interactions électron-électron dans une approche de champ moyen (produit de Hartree) et le troisième terme, la fonctionnelle d'échange et de corrélation, tient compte des termes d'échange et de la corrélation électronique, non pris en compte dans le produit de Hartree. Ce dernier peut être détaillé selon :

$$J[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}'. \quad (3.13)$$

Ce second théorème est une simplification majeure puisqu'au lieu de résoudre un système à  $3N_e$  degrés de liberté pour obtenir l'énergie  $E_0$  (équation 3.9) le problème est ramené à déterminer  $\rho(\mathbf{r})$  (trois degrés de liberté). Nous décrivons maintenant une méthode pratique, proposée par Kohn et Sham pour déterminer  $\Psi_0$  et  $E_0$ .

### 3.2.2 La méthode de Kohn et Sham

L'approche de Kohn et Sham consiste à considérer un système auxiliaire dans lequel les électrons n'interagissent pas. La fonction d'onde électronique fondamentale d'un tel système soumis à un potentiel extérieur  $v_{ext}$  (potentiel ressenti par chaque électron) est un déterminant de Slater :

$$\Psi_0 = \frac{1}{\sqrt{N_e}} \det[\phi_1 \phi_2 \dots \phi_{N_e}] \quad (3.14)$$



Les  $N_e$  (spin-)orbitales correspondent aux plus petits vecteurs propres de l'hamiltonien mono-électronique :

$$\hat{h} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{ext}(\mathbf{r}) \quad (3.15)$$

Soit pour toute orbitale  $\phi_i$  :

$$\hat{h}\phi_i = \epsilon_i \phi_i \quad \text{avec} \quad \langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (3.16)$$

La densité électronique fondamentale vaut alors :

$$\rho_0(\mathbf{r}) = \sum_i^{N_e} |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (3.17)$$

Ainsi la fonctionnelle de l'énergie cinétique du système auxiliaire constitué d'électrons non-interagissant est :

$$T_{KS}[\rho(\mathbf{r})] = \sum_i^{N_e} \langle \phi_i[\rho(\mathbf{r})] | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \phi_i[\rho(\mathbf{r})] \rangle \quad (3.18)$$

Kohn et Sham ont donc réussi à simplifier le terme  $T[\rho(\mathbf{r})]$  de l'équation 3.12. Cette fonctionnelle est dorénavant définie à partir d'un ensemble auxiliaire d'orbitales utilisé pour représenter la densité électronique. L'énergie selon Kohn Sham devient :

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \int V_{ext}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F_{KS}[\rho(\mathbf{r})] \quad (3.19)$$

$$\text{avec } F_{KS}[\rho(\mathbf{r})] = T_{KS}[\rho(\mathbf{r})] + J[\rho(\mathbf{r})] + E_{ec}[\rho(\mathbf{r})] \quad (3.20)$$

L'énergie d'échange corrélation peut s'écrire :

$$E_{ec}[\rho(\mathbf{r})] = (T[\rho(\mathbf{r})] - T_{KS}[\rho(\mathbf{r})]) + (V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] - J[\rho(\mathbf{r})]) \quad (3.21)$$

Cette formulation permet de mettre en avant la signification physique de cette énergie. Le premier terme évalue l'écart entre les énergies cinétiques du système réel (avec interactions) et du système auxiliaire (sans interactions). Le second terme, qui est la contribution majeure de l'énergie d'échange corrélation, est la différence entre l'énergie potentielle électron-électron réelle et celle obtenue dans l'approche de champ moyen.

### 3.2.3 La fonctionnelle d'échange corrélation

A ce stade la seule difficulté qui reste est de déterminer la forme de la fonctionnelle d'échange-corrélation. Il est prouvé qu'il existe un unique et exact potentiel d'échange corrélation, sans pour autant que sa forme soit définie. Ce potentiel en pratique se construit sous forme mathématique avec des paramètres, qui sont ajustés soit en tenant compte de propriétés que doit avoir la fonctionnelle exacte (par exemple que lorsque la densité électronique est constante, on retombe sur le cas d'un gaz uniforme d'électrons) soit à partir de données expérimentales (empiriques).

Il existe ainsi plusieurs fonctionnelles proposées par diverses équipes de recherche dans la littérature, le choix de celle-ci est propre au système simulé ainsi qu'aux propriétés recherchées. Il est donc nécessaire d'évaluer les performances de plusieurs fonctionnelles pour

faire un choix avant de se lancer dans de longs calculs. Les fonctionnelles les plus utilisées sont brièvement présentées ci-dessous.

La manière la plus simple d'évaluer cette fonctionnelle est de supposer que localement la densité électronique est une fonction qui varie peu : c'est l'approximation de la densité locale (LDA). Dans ce cas l'énergie d'échange corrélation s'écrit :

$$E_{ec}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int -C_x \rho^{\frac{4}{3}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad \text{avec} \quad C_x = \frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (3.22)$$

Une approximation similaire consiste à prendre en compte l'orientation du spin des électrons (principalement dans le cas des systèmes magnétiques), ce qui ne modifie que légèrement l'expression : on parle dans ce cas de l'approximation de la densité locale de spin (LSDA). Bien que rudimentaire cette approximation est suffisante pour obtenir de bons résultats dans le cas de systèmes ordonnés, comme les propriétés de cristaux, de surfaces ioniques, covalentes ou métalliques. Les résultats se dégradent rapidement dans le cas de l'évaluation des énergies de chimisorption par exemple, où il existe localement de fortes hétérogénéités de la densité électronique. Dans ce cas la LDA (ou LSDA) surestime les énergies de liaison.

Le niveau supérieur de précision consiste à prendre en compte la variation de la densité électronique autour du point  $\mathbf{r}$  par inclusion du gradient voire de la dérivée seconde de  $\rho$ . Ce sont les fonctionnelles de l'approximation du gradient généralisé (GGA).

Plusieurs exemples de fonctionnelles peuvent être donnés, une des plus anciennes est celle proposée par Becke [39], appelée B88, qui apporte une correction sur l'erreur du calcul de l'énergie d'échange d'Hartree-Fock de deux ordres de grandeur comparativement à la LSDA en ajoutant un seul paramètre d'ajustement pour la partie d'échange de la fonctionnelle. La fonctionnelle de Lee, Yang et Parr (LYP) [40] propose une correction à la partie corrélation de la fonctionnelle. Elle est souvent combinée avec la B88, sous l'acronyme BLYP : c'est une des fonctionnelles utilisées dans cette étude. Ici BLYP est empirique puisqu'elle contient des paramètres qui sont ajustés à partir de données expérimentales.

Une autre catégorie de fonctionnelles est celle développée par Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) [41]. L'expression de ces termes d'échange et de corrélation contient des paramètres, mais qui dans ce cas sont déterminés à partir des conditions que doivent remplir les fonctionnelles et donc n'ont pas de caractère empirique. Cette fonctionnelle est aussi utilisée dans cette étude.

Enfin la dernière fonctionnelle citée s'intitule les fonctionnelles hybrides. Leur spécificité est d'avoir une fraction d'échange basée sur la méthode de Hartree-Fock dépendante des orbitales alors que la partie de corrélation est basée sur une autre approche. Cette combinaison ajustable leur permet d'être les plus précises disponibles lorsqu'il est question de calcul d'énergie (c'est donc la méthode de prédilection des chimistes). Une des fonctionnelles les plus connue est la B3LYP [42].

### 3.2.4 Résolution des équations de Kohn-Sham

Maintenant que tous les termes de l'énergie sont connus ou approximatés, il faut s'attaquer à la résolution des équations. Une des difficultés dans la résolution des équations de Kohn-Sham est que la densité de l'état fondamental  $\rho_0(\mathbf{r})$  qui en résulte, entre également dans la construction du potentiel extérieur  $v_{ext}$  (Eq. 3.15). Deux types de méthodes sont généralement utilisées pour résoudre ce système d'équations de Kohn-Sham. La première est basée sur l'auto-cohérence de la densité (ou fonction d'onde) obtenue par diagonalisation de la matrice de Kohn-Sham ou par une approche itérative. La seconde consiste à minimiser la fonctionnelle de Kohn-Sham par rapport aux orbitales pour un potentiel extérieur fixé. Nous les présentons brièvement dans ce qui suit.

#### 3.2.4.1 Technique de diagonalisation : méthode de résolution auto-cohérente

Pour cette méthode le point de départ est une hypothèse de la valeur de la densité électronique  $\rho(\mathbf{r}) = \rho^k(\mathbf{r})$  où  $k$  est l'indice de l'itération de la résolution du système. Le potentiel de Kohn-Sham, qui est celui de l'équation 3.15, peut être ainsi évalué. Puis, les orbitales électroniques associées à cette densité  $\rho^k(\mathbf{r})$  sont obtenues par résolution des équations de Kohn-Sham pour les électrons non interagissants :

$$-\frac{1}{2} \nabla^2 \phi_i^{k+1}(\mathbf{r}) + v^k(\mathbf{r}) \phi_i^{k+1}(\mathbf{r}) = \epsilon_i^{k+1} \phi_i^{k+1}(\mathbf{r}) \quad (3.23)$$

Ces orbitales mono-électroniques se développent sur une base de fonctions spatiales selon :

$$\phi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} c_i^{\alpha} \varphi_{\alpha}(\mathbf{r}) \quad (3.24)$$

où  $c_i^{\alpha}$  représente le coefficient de la fonction de base  $\varphi_{\alpha}$  dans l'orbitale  $\phi_i$ .

Comme la base est orthonormale la résolution de 3.23 revient à résoudre l'équation :

$$H c_i^{\beta} = \epsilon_i c_i^{\alpha} \quad (3.25)$$

où  $H$  est la matrice de l'hamiltonien  $\hat{h}$  dans la base, appelé aussi matrice de Kohn-Sham. Une diagonalisation de cette matrice permet de remonter aux vecteurs  $c_i^{\alpha}$  et donc aux orbitales mono-électroniques. La nouvelle densité électronique est obtenue par l'équation 3.26 :

$$\rho^{k+1}(\mathbf{r}) = \sum_i^{N_e} |\phi_i^{k+1}(\mathbf{r})|^2 \quad (3.26)$$

Cette succession d'étapes est réitérée jusqu'à ce que l'auto-cohérence soit atteinte, c'est à dire lorsque  $\rho^{k+1}(\mathbf{r}) = \rho^k(\mathbf{r})$ . La figure 3.1 schématise la résolution de ce problème.

#### 3.2.4.2 Technique de minimisation contrainte

Dans cette méthode la minimisation de l'énergie électronique s'effectue par rapport à l'ensemble des orbitales mono-électroniques  $\{\phi_i\}$  et non par rapport à la densité électronique. L'énergie de Kohn-Sham définie en 3.20 peut s'écrire aussi, à l'aide de l'équation 3.18 :

$$E[\{\phi_i\}] = \sum_i^{N_e} \langle \phi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \phi_i \rangle + \int v_{ext}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + J[\rho(\mathbf{r})] + E_{exc}[\rho(\mathbf{r})] \quad (3.27)$$

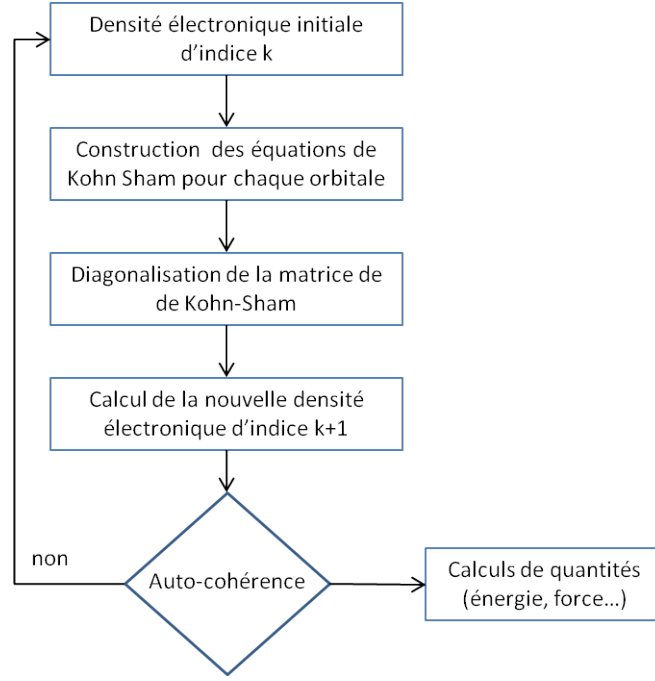


FIGURE 3.1 – Illustration schématique de la procédure de résolution auto-cohérente de la densité électronique fondamentale par la méthode de Kohn-Sham

La minimisation de cette équation se fait par la technique des multiplicateurs de Lagrange qui est nécessaire pour conserver l'orthonormation des orbitales, il faut donc travailler sur :

$$\tilde{E}[\{\phi_i\}] = E[\{\phi_i\}] - \sum_{ij} \Lambda_{ij} (\langle \phi_i | \phi_j \rangle - \delta_{ij}) \quad (3.28)$$

Les  $\Lambda_{ij}$  sont les multiplicateurs de Lagrange, il y en a un pour chaque contrainte. Lorsque le minimum de  $\tilde{E}$  est atteint nous avons :

$$\frac{\partial E}{\partial \phi_i} = \sum_j \Lambda_{ij} \phi_j \quad (3.29)$$

Or d'après l'équation 3.27 :

$$\frac{\partial E}{\partial \phi_i(\mathbf{r})} = -\frac{1}{2} \nabla^2 \phi_i(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \left( v_{ext}(\mathbf{r}') + \frac{\partial J}{\partial \rho} + \frac{\partial E_{exc}}{\partial \rho} \right) \frac{\partial \rho(\mathbf{r}')}{\partial \phi_i(\mathbf{r})} \quad (3.30)$$

Comme la dérivée partielle de la densité électronique  $\rho$  par rapport aux variations de l'orbitale électronique  $\phi_i$  s'écrit :

$$\frac{\partial \rho(\mathbf{r}')}{\partial \phi_i(\mathbf{r})} = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \phi_i(\mathbf{r}) \quad (3.31)$$

Cela permet d'obtenir :

$$\frac{\partial E}{\partial \phi_i(\mathbf{r})} = \left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{ext}(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) \quad (3.32)$$

On retrouve ainsi l'hamiltonien mono-électronique, de ce fait une fois le minimum  $\tilde{E}$  atteint l'ensemble des orbitales  $\{\phi_i\}$  vérifie :

$$\hat{h} \phi_i(\mathbf{r}) = \Lambda_{ij} \phi_i(\mathbf{r}) \quad (3.33)$$

A ce stade comme la matrice des multiplicateurs de Lagrange peut être diagonalisée une simple transformation de l'ensemble des orbitales électroniques permet de retomber sur le système d'équation de 3.25. La minimisation est terminée et cette technique aboutit à une solution identique à celle de la méthode de diagonalisation.

### 3.2.5 Calculs périodiques et base d'ondes planes

La fonction d'onde d'un système s'écrit dans un espace de dimension infinie, ce qui rend impossible une description complète de celle-ci. Cependant en travaillant sur un système périodique et en choisissant une bonne base de départ les calculs peuvent être tronqués tout en gardant les propriétés physiques du système.

Soit un système cristallin périodique dont la cellule unité a des vecteurs réseau  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ . Les vecteurs peuvent être associés dans une matrice  $3 \times 3$   $h = [\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3]$ . Ainsi le volume  $\Omega$  de la cellule unité s'écrit :

$$\Omega = \det h \quad (3.34)$$

Dans la pratique les orbitales mono-électroniques sont développées sur un ensemble de fonctions de base (voir équation 3.24) Dans l'espace réciproque, grâce à la périodicité, la base d'ondes planes est pratique car elle est entière et orthonormée et constituée de vecteurs de type :

$$f_G^{OP}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \exp[i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}] \quad (3.35)$$

Où  $\mathbf{G}$  est un vecteur d'onde dans l'espace réciproque. Ainsi pour une boîte orthorhombique de dimensions  $L_x, L_y$  et  $L_z$  le vecteur  $\mathbf{G}$  s'écrit :

$$\mathbf{G} = i \frac{2\pi}{L_x} \mathbf{x} + j \frac{2\pi}{L_y} \mathbf{y} + k \frac{2\pi}{L_z} \mathbf{z}; \quad \text{avec } i, j, k \in \mathbb{Z} \quad (3.36)$$

Les orbitales de Kohn-Sham représentant le système s'écrivent dans l'espace réciproque des points  $\mathbf{k}$  sous la forme de Bloch :

$$\phi_j(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = \exp[i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}] u_j(\mathbf{r}, \mathbf{k}) \quad (3.37)$$

Avec  $\phi_j$  l'orbitale de Kohn-Sham d'indice  $j$  et  $i$  le nombre complexe. Les fonctions  $u_j(\mathbf{r}, \mathbf{k})$  ont la périodicité du réseau direct, soit :

$$u_j(\mathbf{r} + \mathbf{L}, \mathbf{k}) = u_j(\mathbf{r}, \mathbf{k}) \quad (3.38)$$

Ces fonctions peuvent donc être développées dans la base des ondes planes :

$$u_j(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} c_j(\mathbf{G}, \mathbf{r}) \exp[i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}] \quad (3.39)$$

Avec  $c_j$  des nombres complexes. Les orbitales de Kohn-Sham s'écrivent ainsi :

$$\phi_j(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} c_j(\mathbf{G}, \mathbf{r}) \exp[i(\mathbf{G} + \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}] \quad (3.40)$$

Ainsi la densité électronique peut aussi être développée dans la base des ondes planes dans l'espace réciproque :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} n(\mathbf{G}) \exp[i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}] \quad (3.41)$$

La base onde plane est pratique pour les cas où la densité électronique fluctue peu sur les faibles distances, car ainsi un nombre raisonnable d'ondes planes est suffisant pour la décrire. C'est particulièrement le cas pour les systèmes périodiques. En revanche plus la variation de la densité électronique est importante sur les courtes distances, plus le nombre d'ondes planes nécessaires afin d'obtenir une description précise de  $\rho(\mathbf{r})$  est élevé. Cela pose problème pour décrire  $\rho(\mathbf{r})$  au niveau des électrons de cœur. Pour cela, des pseudo-potentiels sont généralement utilisés.

Le potentiel des orbitales de Kohn Sham converge rapidement avec le module des vecteurs  $\mathbf{G}$ . De ce fait dans la base des ondes planes la précision des calculs selon le formalisme DFT est contrôlée en se limitant aux vecteurs avec une énergie cinétique inférieure à un maximum :

$$\frac{1}{2}|\mathbf{G}|^2 < E_{cut} \quad (3.42)$$

$E_{cut}$  est l'énergie de coupure. Le nombre d'ondes planes pour le calcul et donc les ressources informatiques nécessaires est estimé selon :

$$N_{OP} = \frac{1}{2\pi^2} \Omega E_{cut}^{\frac{3}{2}} \quad (3.43)$$

Avec  $N_{OP}$  le nombre d'ondes planes et  $E_{cut}$  en unités atomiques (Hartree).

## 3.2.6 Les pseudo-potentiels

### 3.2.6.1 Définition et généralités

Un pseudo-potentiel est un potentiel analytique, son rôle est d'imiter le potentiel qu'impose l'ensemble {noyau+électrons de cœur} d'un atome, afin de n'avoir à traiter explicitement que les électrons de valence. Cette séparation s'intitule approximation des cœurs gelés et se justifie par le fait que les électrons de cœur sont peu affectés par les potentiels créés par les noyaux environnant : seuls les électrons de valence participent à la formation d'une liaison. Ainsi, l'énergie totale du système peut être calculée par la résolution des équations de Kohn-Sham précédemment décrites pour les seuls électrons de valence. L'utilisation de pseudo-potentiels diminue le nombre de degrés de liberté, ce qui permet des calculs plus rapides ou la simulation de systèmes plus grands.

D'autre part, c'est indispensable avec une base d'ondes planes, incapables de traiter efficacement les fluctuations de densité dans les couches électroniques internes.

La pseudo-orbitale utilisée doit respecter certaines règles : la densité électronique issue de la pseudo-orbitale doit correspondre à la densité réelle, l'extérieur de la région de cœur, définie par un rayon de coupure  $r_c$ , la pseudo-orbitale et l'orbitale de valence doivent coïncider. Les dérivées premières et les dérivées secondes de la pseudo-orbitale et de l'orbitale réelle doivent coïncider en  $r = r_c$ , ce qui permet d'obtenir une continuité du potentiel.

La construction d'un pseudo potentiel doit se faire en s'assurant de maintenir une bonne transférabilité, c'est à dire qu'il est adéquat pour un atome quel que soit l'environnement chimique de celui-ci. Dans une moindre mesure, le pseudo-potentiel doit conserver la norme : la pseudo-charge à l'intérieur du cœur doit être égale à la charge réelle dans la sphère de rayon  $r_c$ .

### 3.2.6.2 Choix d'un pseudo-potentiel

Le nombre de pseudo-potentiels proposés dans la littérature est important. Selon l'utilisation visée, ils sont construits de différentes manières. La validité ainsi que la précision d'un pseudo-potentiel n'est pas systématique à tout système. La meilleure méthode pour choisir un pseudo-potentiel avant de se lancer dans de longs calculs est de le tester en simulant des données expérimentales connues, par exemple vérifier que les paramètres de maille d'une phase cristalline varient peu par rapport aux valeurs expérimentales lors de la simulation d'un cristal (bulk).

## 3.3 Les équations de la dynamique moléculaire

### 3.3.1 Equations de Newton, d'intégration

La masse des noyaux atomiques est considérée suffisamment élevée pour que leur comportement puisse être décrit par les équations de la mécanique classique. La dynamique de ces particules peut être ainsi simulée par la résolution de la seconde loi de Newton. Pour un vecteur  $\mathbf{r}_i$  contenant les coordonnées de l'atome  $i$  du système cela donne :

$$-\frac{d\mathcal{V}(\mathbf{r})}{d\mathbf{r}_i} = m_i \frac{d\mathbf{r}_i^2}{dt^2} \quad (3.44)$$

$\mathcal{V}$  est l'énergie potentielle à la position  $\mathbf{r}$ , le terme de gauche correspond donc à la force s'appliquant sur les particules.

Pour un ensemble de particules de position  $\mathbf{r}_i$ , en choisissant un pas de temps  $\Delta t$  suffisamment petit, l'évolution des positions et des vitesses de ces particules peut être prédite par intégration numérique des équations du mouvement. Par exemple l'algorithme de Verlet vitesse [43] donne :

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \mathbf{v}_i(t) + \frac{1}{2} \mathbf{a}_i(t) \Delta t^2 \quad (3.45)$$

$$\mathbf{v}_i(t + \Delta t) = \mathbf{v}_i(t) + \frac{1}{2} (\mathbf{a}_i(t) + \mathbf{a}_i(t + \Delta t)) \Delta t^2 \quad (3.46)$$

Où  $\mathbf{v}_i$  est le vecteur vitesse et  $\mathbf{a}_i$  est le vecteur accélération de la particule  $i$ , avec :

$$\mathbf{a}_i(t) = \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m_i} = -\frac{1}{m_i} \frac{d\mathcal{V}(\mathbf{r})}{d\mathbf{r}_i(t)} \quad (3.47)$$

Il vient donc d'être montré, qu'à partir des positions et des vitesses d'un ensemble d'atomes l'évolution dans le temps de ces positions et de ces vitesses est prédite par itérations successives. Le pas de temps est un paramètre très important à choisir pour maîtriser la simulation.

Il doit être au moins un ordre de grandeur plus petit que la fréquence du processus le plus rapide du système : pour des molécules cela correspond à la vibration des liaisons, dont les fréquences sont de l'ordre de  $10^{14} \text{ s}^{-1}$ . Il faut donc choisir un pas de temps de l'ordre de la femtoseconde ( $10^{-15} \text{ s}$ ).

Cette indication donne un premier exemple concret des limites de la durée de ce qui peut être simulé par dynamique moléculaire. En effet un pas de temps d'une femtoseconde implique qu'il faut un million de pas de calcul pour simuler une nano-seconde de temps réel.

La dynamique moléculaire Born-Oppenheimer s'effectue en utilisant une fonction d'onde convergée à chaque pas. Il est même indispensable que le critère de convergence de la fonction d'onde soit élevé, sinon les électrons créent un coefficient de friction artificiel sur les noyaux. Cette obligation impose un coût important de calcul. La méthode de Car-Parrinello (CP) [38] qui est décrite par la suite permet de s'affranchir à la fois de ce problème mais surtout du calcul de la fonction d'onde à chaque pas d'intégration.

### 3.3.2 Dynamique moléculaire Car-Parrinello

#### 3.3.2.1 Principe général

La technique CP consiste à faire évoluer les orbitales simultanément avec l'évolution des positions des noyaux. Pour ce faire, les coefficients  $c_{i\alpha}$  des orbitales (équation 3.24) sont considérées comme des particules unidirectionnelles avec une masse fictive associée  $\mu$ . La masse électronique  $\mu$  n'a aucune signification physique, mais elle est nécessaire pour déterminer la dynamique des coefficients électroniques  $c_{i\alpha}$  des orbitales. Ici les contributions nucléaires et électroniques utilisent la formulation de Lagrange. Ce qui donne :

$$\hat{L} = \hat{T}_N - \hat{V}_{ext} + \hat{T}_e - \hat{V}_e \quad (3.48)$$

$$T_N = \frac{1}{2} \sum_i^N M_i \left( \frac{d\mathbf{R}_i}{dt} \right)^2 \quad (3.49)$$

$$T_e = \frac{1}{2} \sum_i^{N_e} \mu_i \left( \frac{dc_{i\alpha}}{dt} \right)^2 \quad (3.50)$$

$$V_{tot} = V_e + V_{ext} = E(\mathbf{R}_N, c_e) \quad (3.51)$$

Avec  $T_N$  ( $T_e$ ) l'énergie cinétique des noyaux (des orbitales),  $V_N$  ( $V_e$ ) l'énergie potentielle des noyaux (des orbitales),  $M_i$  ( $\mu_i$ ) la masse (la masse fictive) du noyau (du coefficient de l'orbitale)  $i$ ,  $N_N$  et  $N_e$  le nombre de noyaux et d'orbitales dans le système respectivement. Les coefficients sont ainsi associés à une équation du mouvement, on obtient alors pour les équations dynamiques :

$$M_i \frac{\partial^2 \mathbf{R}_i}{\partial t^2} = - \frac{\partial E(\mathbf{R}_N, c_e)}{\partial \mathbf{R}_i} \quad (3.52)$$



$$\mu_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial t^2} = -\frac{\partial E(\mathbf{R}_N, c_e)}{\partial c_i} + \sum_{i,j}^{N_{orb}} \lambda_{i,j} c_i \quad (3.53)$$

Cette méthode autorise les paramètres de l'orbitale à évoluer en accord avec les positions des noyaux, selon les équations dynamiques. Par conséquent les forces des noyaux ne sont pas exactes puisque la fonction d'onde des électrons n'est pas convergée dans l'espace des paramètres d'orbitales. Cependant cette erreur peut être maîtrisée en choisissant correctement la masse fictive  $\mu$  : une faible valeur permet d'obtenir une trajectoire proche de la trajectoire BO.

Ce formalisme est implémenté dans de nombreux codes. Nous avons utilisé le code libre d'accès intitulé "Car Parrinello Molecular Dynamics" (CPMD), initialement développé par le groupe de M. Parrinello.

### 3.3.2.2 Le choix de la masse fictive

Le choix de  $\mu$  est primordial pour assurer l'adiabaticité du système, c'est à dire pour qu'il n'intervienne pas de transfert d'énergie entre les électrons et les noyaux. Une estimation analytique de la plus faible fréquence électronique possible donne :

$$\omega_e^{min} \propto \sqrt{\frac{E_{gap}}{\mu}} \quad (3.54)$$

$E_{gap}$  est la différence d'énergie entre la plus basse orbitale inoccupée et la plus haute orbitale occupée par les électrons du système. Pour assurer la séparation adiabatique, la différence  $\omega_e^{min} - \omega_n^{max}$  doit être importante, où  $\omega_e^{min}$  est la fréquence électronique la plus faible possible et  $\omega_n^{max}$  la fréquence du phonon la plus élevée possible. La plus grande fréquence des noyaux ainsi que le gap d'énergie sont des valeurs définies par la physique du système, de ce fait modifier la masse fictive est le seul moyen de contrôler l'adiabaticité. Or  $\mu$  influence aussi le spectre électronique, puisque lorsqu'il diminue le spectre de fréquence s'étire, ce qui amène à une augmentation de la fréquence maximale selon :

$$\omega_e^{max} \propto \sqrt{\frac{E_{cut}}{\mu}} \quad (3.55)$$

Avec  $E_{cut}$  l'énergie de coupure. Il a été expliqué précédemment que le choix du pas de temps de simulation est dirigé par la plus haute fréquence dans le système. Par conséquent, la relation suivante est établie :

$$\Delta t^{max} \propto \sqrt{\frac{\mu}{E_{cut}}} \quad (3.56)$$

Les simulations qui utilisent le formalisme de Car Parrinello doivent ainsi réaliser un compromis sur le paramètre  $\mu$ , qui doit être suffisamment petit pour assurer l'adiabaticité mais pas trop de manière à avoir un pas de temps raisonnable. Afin de donner un ordre de grandeur,  $\mu$  est généralement compris entre 300 et 1500 unités atomiques (u.a.) pour un pas de temps de 2 à 10 u.a. (soit 0,5 à 0,24 fs).

## 3.4 Les moyens de contrôle de la température ou de la pression

### 3.4.1 Les thermostats

La thermodynamique statistique nous indique que pour un système de  $N$  particules classiques à l'équilibre, le théorème de l'équipartition de l'énergie cinétique  $E_c$  s'applique, soit  $E_c = \frac{1}{2}kT$  par degré de liberté. Ceci donne donc :

$$E_c = \frac{3}{2}(N - C)kT \quad (3.57)$$

où  $C$  est le nombre de contrainte du système.

En dynamique moléculaire, de manière générale il est possible d'imposer l'énergie cinétique des ions et donc la température du système. Ces outils, appelés aussi thermostats, sont au nombre de deux dans le code CPMD et sont brièvement présentés dans les paragraphes suivants.

#### 3.4.1.1 Le thermostat en chaîne de Nosé Hoover

Le principe du thermostat de Nosé-Hoover [44, 45] est d'inclure un coefficient de friction artificiel dans l'équation d'accélération des particules de manière à contrôler leur vitesse. Cette modification ajoute un degré de liberté au système sans modifier le caractère canonique de l'ensemble.

Le thermostat en chaîne de Nosé-Hoover [46] est une évolution de l'algorithme de Nosé-Hoover. Dans cette méthode les fluctuations de l'énergie cinétique du thermostat sont contrôlées par couplage avec un second thermostat, dont les fluctuations sont elles mêmes contrôlées par un troisième thermostat, etc... jusqu'à former une chaîne de  $M$  thermostats. Ce thermostat assure la conservation de l'Hamiltonien étendu (système réel + le thermostat), et donc l'ensemble réel possède une distribution canonique (NVT). Les équations de cette chaîne s'écrivent de la manière suivante :

$$\dot{\mathbf{r}}_i = \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} \quad (3.58)$$

$$\dot{\mathbf{p}}_i = \mathbf{F}_i - \frac{p_{\eta 1}}{Q_1} \mathbf{p}_i \quad (3.59)$$

$$\dot{\eta}_k = \frac{p_{\eta k}}{Q_k} \quad k = 1, \dots, M \quad (3.60)$$

$$\dot{p}_{\eta 1} = \left[ \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} - g k_b T \right] - \frac{p_{\eta 2}}{Q_2} p_{\eta 1} \quad (3.61)$$

$$\dot{p}_{\eta k} = \left[ \frac{p_{\eta k-1}^2}{Q_{\eta k-1}} - k_b T \right] - \frac{p_{\eta k+1}}{Q_{\eta k+1}} p_{\eta k} \quad k = 2, \dots, M-1 \quad (3.62)$$

$$\dot{p}_{\eta M} = \left[ \frac{p_{\eta M-1}^2}{Q_{\eta M-1}} - k_b T \right] \quad (3.63)$$

Avec  $\eta_1, \dots, \eta_M$  sont les  $M$  coordonnées des thermostats, associées aux moments  $p_i$  et aux masses  $Q_i$ .  $g$  est le nombre de degrés de liberté dynamiques auquel le thermostat en chaîne est associé.

Le choix de  $Q$  doit être optimisé, un  $Q$  très grand entraîne un contrôle médiocre de la température tandis qu'une valeur faible crée un couplage serré qui peut engendrer des oscillations de température à forte fréquence. Toujours dans la même étude il a été prouvé que les masses optimales pour ces thermostats sont :

$$\dot{Q}_i = \frac{g k_b T}{\omega_n^2} \quad \text{pour } i = 1 \quad \dot{Q}_i = \frac{k_b T}{\omega_n^2} \quad \text{pour } i \neq 0 \quad (3.64)$$

$\omega_n$  est la fréquence de vibration caractéristique du mouvement atomique.

### 3.4.1.2 Le thermostat de Berendsen

La seconde possibilité pour contrôler la température avec CPMD est l'utilisation du thermostat de Berendsen. Dans les travaux de Berendsen *et al* [47] il est proposé d'ajuster la vitesse des particules à chaque pas de simulation à l'aide d'un coefficient d'ajustement  $\chi$ . Ce coefficient est défini par :

$$\chi = \sqrt{\left[1 + \frac{\delta t}{t_T} \left(\frac{T_{vis}}{T_{act}}\right)\right]} \quad (3.65)$$

Avec  $T_{act}$  la température obtenue à partir de l'énergie cinétique et  $t_T$  une constante de temps. Ce thermostat fait converger la température vers  $T_{vis}$  à une vitesse définie via  $t_T$  en ne perturbant que légèrement les forces entre chaque particule. L'approche de Berendsen est assez rudimentaire car elle ne permet pas d'échantillonner un ensemble statistique bien défini comme N-H (NVT).

### 3.4.1.3 Choix du thermostat

Dans notre étude, le thermostat en chaîne de Nosé-Hoover, plus rigoureux, a été préféré pour toutes les simulations à température constante. Malheureusement dans le code CPMD ce thermostat ne permet pas d'imposer une rampe de température. De son côté Berendsen y arrive très bien, ce second thermostat a donc été préféré pour les calculs de simulation de trempe.

Par ailleurs le thermostat en chaîne de Nosé-Hoover peut aussi s'appliquer aux électrons et est également utilisé pour contrôler l'énergie cinétique fictive de la fonction d'onde et donc l'adiabaticité des simulations.

## 3.4.2 Dynamique Parrinello-Rahman

Au cours d'essais préliminaires de simulation de cette étude, décrits dans le chapitre 4, des couples fonctionnelle/pseudopotentiels sont testés et il est vérifié que ceux-ci reproduisent correctement le comportement réel des céramiques simulées. Pour cela de la dynamique moléculaire à N,P, et T constants est employée. La dynamique Parrinello-Rahman NPT [48] est un outil qui autorise au cours d'une simulation la fluctuation de la taille et de la forme de la boîte. Elle est implémentée dans le code CPMD.

# Conclusion

En résumé de ce chapitre, les aspects les plus indispensables de la dynamique moléculaire *ab initio* ont été présentés. Il a d'abord été expliqué par quels moyens le calcul de l'énergie d'un système à partir de la densité électronique est possible. Puis les équations dynamiques ainsi que celles spécifiques au formalisme de CPMD ont été introduites, justifiant ainsi l'introduction d'une masse fictive dans les équations.

Ce chapitre méthodologique a détaillé la complexité générale des étapes de calculs en dynamique moléculaire et permet de comprendre les limitations sur le choix du nombre de particules simulées et donc sur la taille des systèmes. Le chapitre suivant s'efforcera d'expliquer les choix de paramètres pour les simulations de cette étude en tenant compte de ces limites. La démarche générale adoptée sera présentée et des tests préliminaires permettront de s'assurer de la validité de cette démarche.



# Chapitre 4

## Paramétrisation des simulations, tests préliminaires et définition des systèmes de l'étude

Dans ce chapitre toutes les données (paramètres, tests, préliminaires) qui ont permis d'aboutir au chapitre résultat sont présentées. Tout d'abord la stratégie générale adoptée pour permettre la simulation de la formation d'interfaces carbone|céramique par trempe de carbone à la surface d'alumine ou de nitrure d'aluminium est détaillée. Certaines précisions sur les choix de paramètres y sont apportées.

Ensuite des tests préliminaires sont nécessaires, à la fois pour déterminer le choix de la fonctionnelle et du pseudo-potentiel le plus apte à simuler chaque céramique avec CPMD, mais aussi pour évaluer le protocole de simulation de trempe choisi sur des systèmes contenant uniquement du carbone.

Puis dans une troisième sous-partie des simulations préliminaires de systèmes de carbone amorphe sont réalisées. Les méthodes de caractérisation des systèmes sont explicitées et sont appliquées en exemple sur ces carbones.

Enfin dans une dernière sous-partie les différents systèmes carbone|céramique simulés dans ce mémoire sont présentés.

### 4.1 Stratégie générale et paramètres globaux des simulations

La méthodologie choisie pour simuler au mieux des interfaces carbone|céramique par dynamique moléculaire Car-Parrinello a été la suivante : la simulation de la trempe de carbone à l'état liquide sur des surfaces de céramique. Dans ce mémoire deux céramiques sont étudiées pour la simulation de la formation d'interfaces carbone|céramique : le nitrure d'aluminium hexagonale et l'alumine alpha.

Parmi les céramiques évoquées dans l'introduction générale, les efforts se sont portés sur ces systèmes puisque ce sont les deux céramiques synthétisées au sein des composites C/C dans la partie expérimentale.

La figure 4.1 illustre les étapes successives de simulation réalisées. La première étape consiste à générer la structure céramique et à tester différents couples fonctionnelles/pseudo-

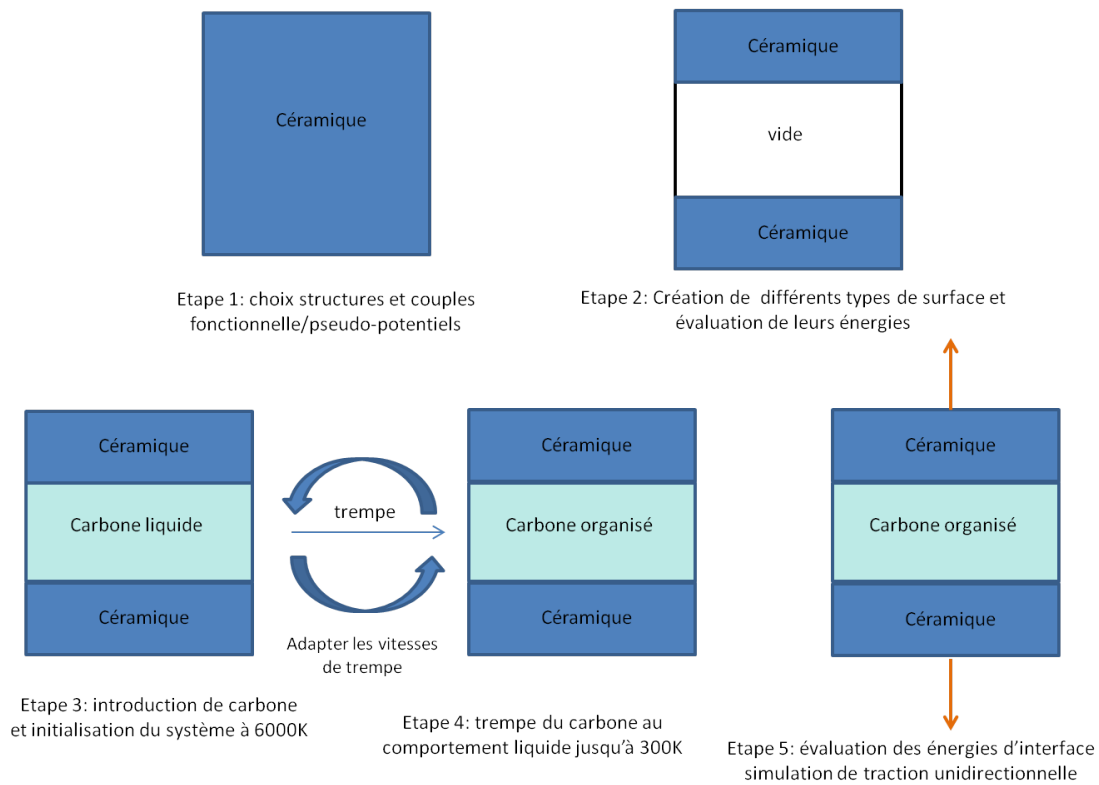


FIGURE 4.1 – Schéma récapitulatif des étapes de la stratégie générale adoptée pour la simulation d'interfaces carbone|céramique

potentiels sur leur capacité à reproduire fidèlement le comportement expérimental des phases. Trois critères servent à faire le choix d'un couple, ils sont explicités dans le paragraphe 4.2.1.

La seconde étape consiste à créer des surfaces de céramiques. Pour des raisons pratiques nous avons choisi de travailler avec des boîtes de simulation orthorhombiques, qui facilitent la définition d'interfaces. Par conséquent le choix des surfaces cristallographiques est limité aux plans à faibles indices de Miller. Nous avons choisi de travailler avec des systèmes neutres (nombres entiers de groupement  $\text{AlN}$  ou  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) et des surfaces neutres afin d'éviter des effets électrostatiques entre les deux surfaces qui pourraient influencer le comportement du carbone liquide.

Les systèmes créés sont constitués d'un bloc de céramique, ayant deux surfaces, séparées par une zone de vide. L'énergie des surfaces choisies est calculée en réalisant une optimisation géométrique de ces systèmes selon des critères de convergence de  $10^{-4}$  Bohr pour la géométrie et  $5 \cdot 10^{-7}$  Hartree pour l'énergie.

Au cours de la troisième étape, des atomes de carbone sont introduits aléatoirement dans la zone de vide. Le nombre de carbone introduit est défini de manière à avoir une densité de  $2,1 \text{ g/cm}^3$ , ce qui correspond à une densité classique de pyrocarbone déposé par CVI [49] et des contraintes sont imposées pour la distance inter-atomique minimale :  $1,5 \text{ \AA}$  pour la distance carbone-carbone et  $1,9 \text{ \AA}$  pour la distance carbone-céramique. Les atomes de la céramique sont figés et une simulation à 6000 K de 0,6 ps est lancée de manière à s'assurer

d'une répartition initiale aléatoire des atomes de carbone : ici le thermostat en chaîne de Nosé-Hoover est utilisé [46].

Dans une quatrième étape une trempe de 6000 à 300 K est imposée au carbone liquide avec le thermostat de Berendsen [47] en maintenant la contrainte d'immobilité sur la céramique. Au cours du refroidissement le carbone va s'orienter et s'organiser de manière plus ou moins marquée selon la surface du système. Le profil thermique entier que suivent les systèmes tout au long des simulations est donné à la figure 4.2. Pour la formation des interfaces carbone|céramique, il est choisi d'imposer une vitesse de trempe de 0,6 K/fs ( $6 \cdot 10^{14}$  K/s) pour les domaines de température 6000-4500 K et 2000-300 K alors qu'une vitesse de 0,3 K/fs ( $3 \cdot 10^{14}$  K/s) est préférée pour l'intervalle 4500-2000 K. La méthode qui consiste à imposer une vitesse de trempe plus faible dans le domaine où le carbone se solidifie a déjà été testée en dynamique moléculaire [11, 37]. Les résultats de ces travaux montrent que ce choix permet un gain sur la durée du calcul sans pour autant dégrader les propriétés de la phase simulée. De plus les vitesses adoptées dans ce mémoire sont du même ordre de grandeur que celles vues dans la littérature jusqu'à présent [11, 29, 30, 33, 37].

L'étape suivante consiste à supprimer les contraintes imposées à la céramique est à permettre au système de se relâcher à 300 K. Les données d'énergie et des trajectoires des atomes de cette étape permettent la majorité de la caractérisation structurale des systèmes finaux. A nouveau le thermostat de Nosé-Hoover est utilisé. Les étapes 3 à 5 sont testées sur des systèmes carbone amorphe dans le paragraphe 4.2.2.

Enfin, la dernière étape consiste à simuler un essai de traction uni-axiale en effectuant une succession de déformations homothétiques de la boîte de simulation, en alternance avec des simulations à 300 K permettant la relaxation du système. Cette étape est plus détaillée en 3.3.5.

De manière générale, tous les calculs sont réalisés avec des conditions aux limites périodiques, avec un pas de temps de 2,5 u.a. (soit 0,06 fs). Le couple fonctionnelle/pseudo-potentiel (F/PP) et le cutoff déterminés lors de l'étape 1 sont conservés tout au long des calculs pour une céramique et l'échantillonnage de la zone de Brillouin est limité au point  $\Gamma$ . Sauf mentionné explicitement, les positions atomiques sont relevées tous les quinze pas de calcul soit 0,9 fs.



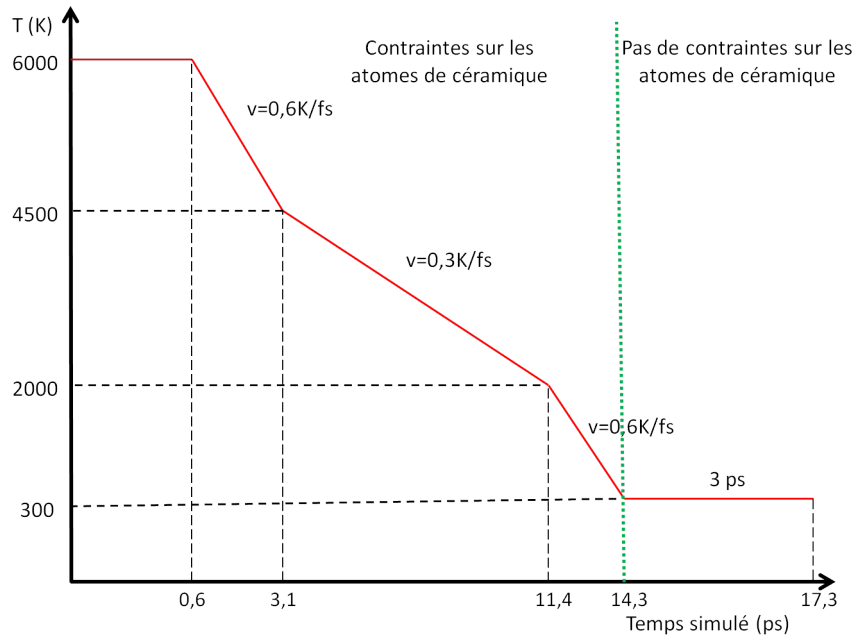


FIGURE 4.2 – Récapitulatif du profil thermique imposé au système

## 4.2 Calculs préliminaires

### 4.2.1 Recherche de couples fonctionnelle/pseudo-potentiel

Pour simuler tout système en dynamique moléculaire *ab initio*, il y a trois choses à déterminer : la fonctionnelle utilisée, le type de pseudo-potentiel employé pour décrire les atomes et l'énergie de coupure  $E_{cut}$  appelée aussi cutoff. Nous avons déterminé ces paramètres à partir de deux types de calculs :

- Le calcul de l'écart d'énergie entre deux systèmes identiques avec des paramètres de maille différents pour choisir le cutoff à associer à un couple F/PP
- Un calcul de dynamique Parrinello Rahman pour définir le meilleur couple F/PP

Ces calculs sont détaillés et appliqués en exemple pour la céramique nitrure d'aluminium hexagonale (wurtzite).

La construction d'un pseudo-potentiel ne faisant pas partie des objectifs, les PP sont extraits à partir de la base de données du code CPMD. Du fait que le PP doit être compatible avec la fonctionnelle choisie pour chacun des éléments du système étudié (C/Al/N ou C/Al/O) et que la bibliothèque dans CPMD n'est pas complète, seules deux fonctionnelles sont utilisées : BLYP [42] et PBE [41]. Ce sont des fonctionnelles de l'approximation du gradient généralisé (GGA), dont les subtilités ont été expliquées au paragraphe 3.2.3 du chapitre 3.

Dans la base de données deux PP associés à ces deux fonctionnelles sont disponibles pour les atomes Al, O, N, et C : ceux de Goedecker, Teter et Hutter (GO) et de Martins et Troullier (MT).

Le PP de Martins-Troullier [50] est défini de la manière suivante : pour  $r > r_c$ , avec  $r_c$  le rayon de la zone des électrons de cœur de l'atome, il est égal à la fonction d'onde de tous les

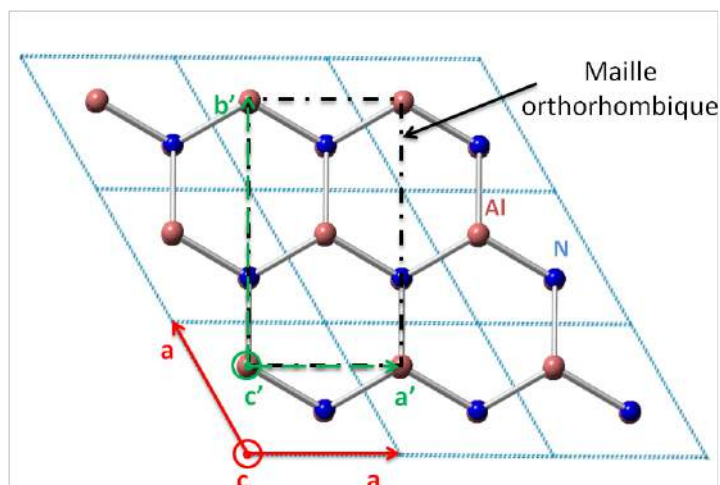


FIGURE 4.3 – Définition de la maille orthorhombique d'AlN construite à partir de deux mailles primitives hexagonales. Légende : en bleu ciel pointillé, maille élémentaire hexagonale, en tirets verts, maille élémentaire orthorhombique. Les atomes bleus correspondent à l'élément azote et les atomes roses à l'aluminium.

électrons, tandis que pour la zone où  $r < r_c$  le PP est une expression analytique paramétrée. Les paramètres utilisés sont définis à partir de neuf conditions qui doivent être vérifiées :

- La conservation de la norme de la fonction d'onde
- La continuité de la fonction d'onde ainsi que de ses quatre dérivées premières en  $r=r_c$
- Le pseudo-potentiel qui sert d'écran doit être fini, analytique et avoir une courbure nulle à l'origine

Pour plus de détails se reporter à l'article original de Troullier et Martins [50].

Le PP de Goedecker, Teter et Hutter [51] a une forme analytique construite à partir des fonctions Gaussiennes. Il conserve la norme et est défini pour chaque atome par un ensemble de paramètres. Ces paramètres s'obtiennent par minimisation par la méthode des moindres carrés.

Pour le reste du mémoire la notation BLYP/GO signifie qu'il est question du PP de Goedecker, Teter et Hutter associé à la fonctionnelle BLYP.

Le cutoff, ou énergie de troncature, correspond à la taille de la base utilisée pour décrire l'onde plane de l'énergie (voir les équations 3.42 et 3.43). Plus ce critère est grand, plus la description est précise mais plus le temps de calcul par pas est long. Il faut donc choisir un cutoff le plus faible possible pour minimiser le coût tout en conservant la convergence des résultats (énergie, paramètres de maille, etc...).

Pour cela deux systèmes identiques de céramique sont générés. Ils diffèrent par la valeur des paramètres de maille utilisés, qui sont respectivement supérieurs et inférieurs de 5% des paramètres expérimentaux. Une optimisation géométrique de ces systèmes pour plusieurs valeurs de cutoff est effectuée. Les critères de convergence choisis sont de  $5 \cdot 10^{-6}$  Bohr concernant la géométrie et de  $10^{-7}$  Eh (1 Eh = 27,2114 eV) concernant la fonction d'onde. Le cutoff devient correct à partir du moment où la différence des énergies entre les deux systèmes converge, signe que la convergence des énergies et des forces est assurée.

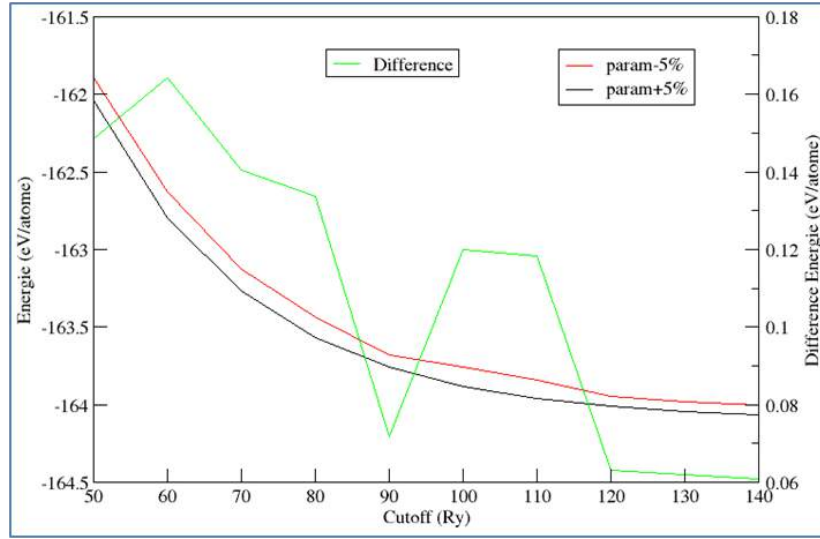


FIGURE 4.4 – Optimisation du cutoff pour le couple F/PP BLYP/GO dans le cadre d’une boîte de simulation d’AlN de 4x2x2 mailles orthorhombiques

La phase wurtzite du nitrure d’aluminium cristallise dans un système hexagonal. La maille primitive de la wurtzite est représentée sur la figure 4.3. Les paramètres expérimentaux  $a=3,11$  Å et  $c=4,98$  Å [52] sont utilisés tout au long de ce mémoire. Pour des raisons pratiques de simulation, il est nécessaire de définir une maille orthorhombique constituée de deux mailles hexagonales. Les correspondances entre les anciens et les nouveaux paramètres de maille, illustrées sur la figure 4.3, sont les suivantes :  $a'=a$ ,  $b'=2a\cos(\frac{\pi}{6})$  et  $c'=c$ .

Les figure 4.4 et 4.5 proposent les résultats de test pour deux couples fonctionnelle/PP, BLYP/GO ainsi que PBE/MT. Les optimisations géométriques se font à partir d’un cristal de taille 4x2x2 mailles orthorhombiques.

Pour le premier couple (figure 4.4), les courbes rouges et noires montrent l’évolution de l’énergie par atome des systèmes en fonction du cutoff, pour une structure à paramètres de maille inférieurs et supérieurs respectivement de 5% aux paramètres expérimentaux. La courbe verte donne la différence des deux courbes, l’écart est très faible et n’évolue plus pour un cutoff de 120 Ry ou plus (convergence à 0,06 eV/atome).

Pour le second couple (figure 4.5) la convergence intervient plus tôt mais ici elle se produit à un ordre de grandeur plus élevé (0,42 eV/atome). Un cutoff de 90 Rydberg semble donc suffisant pour travailler avec ce couple.

Le deuxième calcul consiste à produire toujours avec le même système mais cette fois-ci en utilisant les paramètres de maille expérimentaux de la dynamique moléculaire Parrinello-Rahman (NPT) à 300 K et pression nulle. L’énergie de coupure déterminée précédemment pour chaque couple respectif est utilisée. La dynamique Parrinello-Rahman autorise le relâchement d’éventuelles contraintes dans le cristal tout en permettant à la forme du système de s’adapter. Une fois les contraintes résiduelles nulles, nous évaluons l’écart entre les nouveaux paramètres de maille et leurs correspondants expérimentaux. Un écart faible est gage

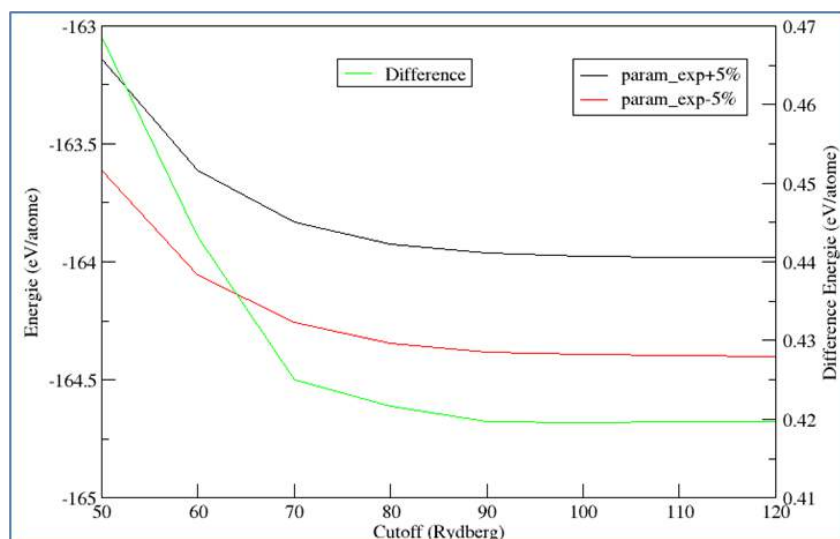


FIGURE 4.5 – Optimisation du cutoff pour le couple F/PP PBE/MT dans le cadre d’une boîte de simulation d’AlN de 4x2x2 mailles orthorhombiques

de la bonne capacité du couple fonctionnelle/pseudo-potentiel à simuler la céramique.

Les courbes de la figure 4.6 donnent l’évolution des paramètres de maille ainsi que de la pression calculée à partir du tenseur de contraintes du système en fonction du temps simulé pour un système 4x4x2 d’AlN simulé à l’aide du couple BLYP/GO. La pression converge vers zéro et les paramètres bougent peu par rapport au point de départ, ce qui permet de prouver que ce choix de couple associé à cette énergie de troncature est valable pour simulation par CPMD puisque le couple BLYP/GO n’engendre qu’un écart de l’ordre de 1% sur le volume du système. Le couple PBE/MT (résultat non montré ici) a abouti à un variation du volume de la maille d’AlN supérieur à 9%, raison pour laquelle il n’a pas été choisi pour la suite de l’étude.

Dans le cas du système Al/O/C, l’alumine  $\alpha$ , ou corindon, cristallise selon une structure hexagonale, où les atomes d’aluminium s’organisent en octaèdres  $AlO_6$  et les atomes d’oxygène sont reliés de manière tétraédrique aux atomes d’aluminium. La maille primitive du corindon est représentée sur la figure 4.7. Pour cette céramique aussi il est nécessaire de définir une maille orthorhombique constituée de deux mailles hexagonales. Les correspondances des paramètres entre la maille primitive et la maille orthorhombique sont les mêmes que précédemment à savoir :  $a'=a$ ,  $b'=2a\cos(\frac{\pi}{6})$  et  $c'=c$ . Les paramètres expérimentaux  $a=4,76$  Å et  $c=12,99$  Å [53] sont utilisés tout au long de ce mémoire.

Pour cette céramique BLYP/GO ainsi que PBE/MT sont testés (résultats non montrés), mais c’est ce second couple qui est sélectionné car il donne les plus faibles écarts sur les paramètres de maille. Avec ce couple une énergie de coupure de 110 Rydberg s’avère nécessaire pour obtenir une convergence géométrique lors des tests. Par ailleurs la simulation d’un système de 2\*2\*2 mailles orthorhombiques de corindon par dynamique moléculaire Parrinello-Rhman à 300 K et à une pression nulle permet de prouver que ce choix de pseudo-potentiel associé à cette énergie de troncature engendre un écart de l’ordre de 10% sur le volume du système en compression. Il faudra donc prendre en compte que les simulations avec ce couple seront soumises à une certaine compression.

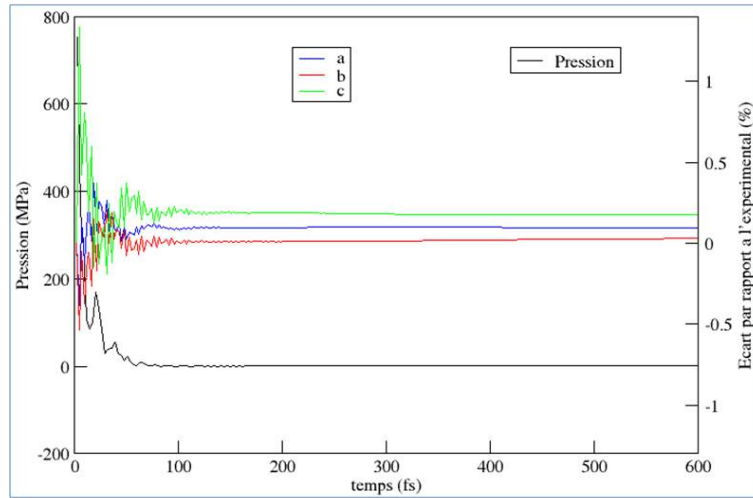


FIGURE 4.6 – Évolution des paramètres de maille ainsi que de la pression calculée lors d'une dynamique Parrinello-Rahman pour un système 4x2x2 d'AlN simulé à l'aide du couple BLYP/GO

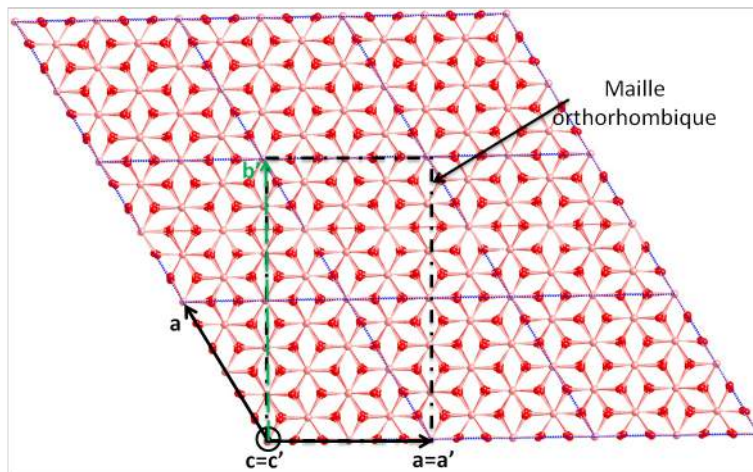


FIGURE 4.7 – Définition de la maille orthorhombique du corindon construite à partir de deux mailles primitives hexagonales. Légende : en bleu pointillé, maille élémentaire hexagonale, en tirets noirs, maille élémentaire orthorhombique. Les atomes rouges correspondent à l'élément oxygène et les atomes roses à l'aluminium.

Céramique	couple	cutoff choisi (Ry)	Erreur sur volume	couple conservé
AlN	BLYP/GO	110	1%	oui
AlN	PBE/MT	90	9%	non
$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BLYP/GO	120	14%	non
$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PBE/MT	110	10%	oui

TABEAU 4.1 – Propriétés structurales des carbones purs obtenus par trempe avec BLYP/GO et PBE/MT

Le tableau 4.1 récapitule les essais effectués avec les différents couples.

#### 4.2.2 Test du protocole de trempe sur un système de carbone seul

De manière à tester le bon déroulement de la simulation de trempe, celle-ci est appliquée pour les deux couples fonctionnelle/pseudo-potentiel sélectionnés pour le nitrure d'aluminium et l'alumine à un système contenant uniquement du carbone à la densité de 2,1 g/cm<sup>3</sup>. Le système de départ est une boîte de dimension 15\*12\*12 Å<sup>3</sup> contenant du fait de la densité 228 carbones répartis aléatoirement dans l'espace. Les différentes simulations s'effectuent selon le protocole décidé dans le paragraphe 4.1.

La figure 4.8 montre deux clichés des configurations finales obtenues après relaxation de ces deux systèmes : dans le cas du couple BLYP/GO (figure 4.8(a)) et dans le cas du couple PBE/MT (figure 4.8(b)). Le carbone pur a, dans les deux cas, un aspect général isotrope et est constitué de plans de graphène courbés sans orientation particulière, ce qui est classique pour l'obtention de carbone graphitique par trempe [54]. Par ailleurs le suivi des trajectoires, de l'énergie ou encore de la température tout au long des trempes n'a permis de détecter aucune anomalie de simulation, ce qui conforte le choix du protocole.

Ces deux résultats serviront par la suite à confronter les caractéristiques d'un carbone pur à celui d'un carbone confiné entre deux surfaces identiques d'alumine ou de nitrure d'aluminium. La prochaine sous partie est consacrée à présenter, en s'appuyant sur ces systèmes carbone, comment nous allons caractériser la structure des carbones obtenus, ainsi que les transformations structurales mises en jeu au cours de la trempe.



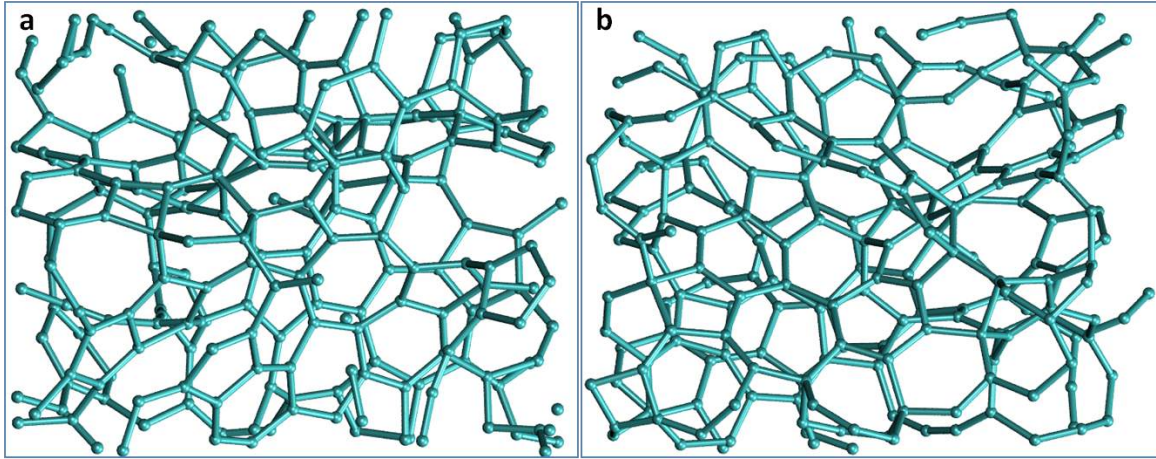


FIGURE 4.8 – Modèles du carbone pur obtenus par simulation de trempe avec les couples BLYP/GO(a) et PBE/MT (b)

## 4.3 Méthodes de caractérisation à différentes étapes de la simulation

### 4.3.1 Mobilité atomique au cours de la trempe

Il est intéressant d'évaluer la diffusion du carbone au cours de la trempe pour identifier la mobilité à haute température ou encore la température de "solidification". A partir de la trajectoire des atomes, le coefficient d'auto-diffusion se détermine selon l'équation d'Einstein :

$$D = \frac{1}{2d} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d \langle (\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t_0))^2 \rangle_{<T>}}{dt} \quad (4.1)$$

Ici,  $d$  représente la dimension : il prend les valeurs 1, 2 et 3 pour la diffusion 1D, 2D et 3D respectivement.  $\mathbf{r}_i(t)$  est le vecteur position de l'atome  $i$  au temps  $t$  dans l'espace  $dD$ ,  $\langle (\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t_0))^2 \rangle$  est la moyenne des déplacements au carré (MSD),  $\langle T \rangle$  la température moyenne des atomes l'intervalle de temps au cours duquel le coefficient de diffusion est calculé. La trajectoire de trempe est découpée en 20 blocs de 227 fs sur lesquels sont calculés les coefficients de diffusion.

Sur le graphique de la figure 4.9 les courbes de l'évolution de la moyenne des déplacements au carré  $\langle (\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t_0))^2 \rangle$  (MSD) à deux températures différentes sont tracées en fonction du temps dans le cas du carbone PBE/MT. A 4328 K sur cet intervalle de temps le MSD adopte à mi-chemin l'allure d'une droite et atteint  $0,7 \text{ \AA}^2$ . A 2071 K après un cours régime transitoire le MSD devient constant en fonction du temps ce qui est représentatif du comportement d'un atome à l'état solide. La durée du régime transitoire  $\tau$  correspond au temps caractéristique de la vibration des liaisons du carbone à cette température et la hauteur du plateau est liée à l'amplitude des vibrations dans le solide.

La figure 4.10 montre l'évolution de la diffusion du carbone dans les deux systèmes. A très haute température les coefficients de diffusion sont de l'ordre de  $40 \text{ à } 60 \text{ cm}^2/\text{s}$ . Rigoureusement parlant, en raison des faibles temps observés, il ne s'agit pas vraiment d'un coefficient

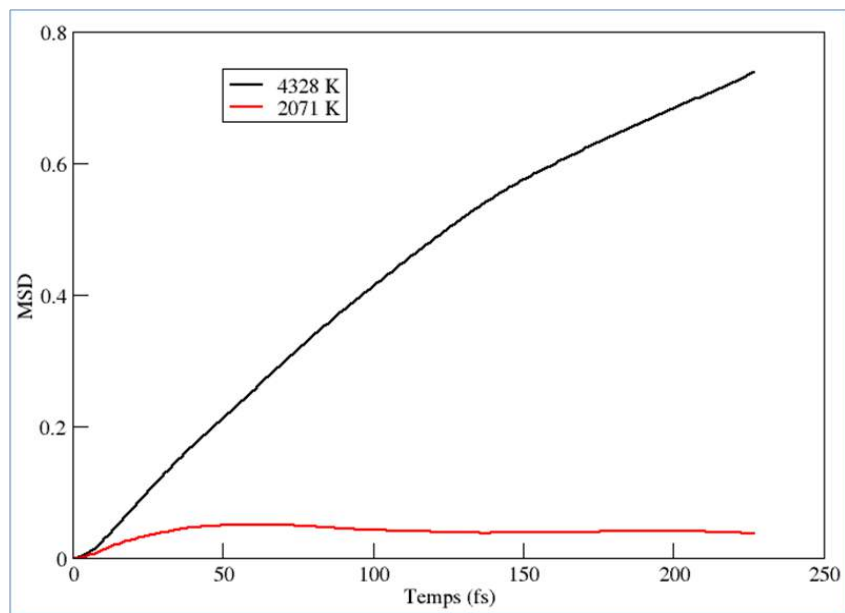


FIGURE 4.9 – Tracé de la moyenne du déplacement au carré en fonction du temps simulé pour deux températures différentes dans le cas du système carbone PBE/MT

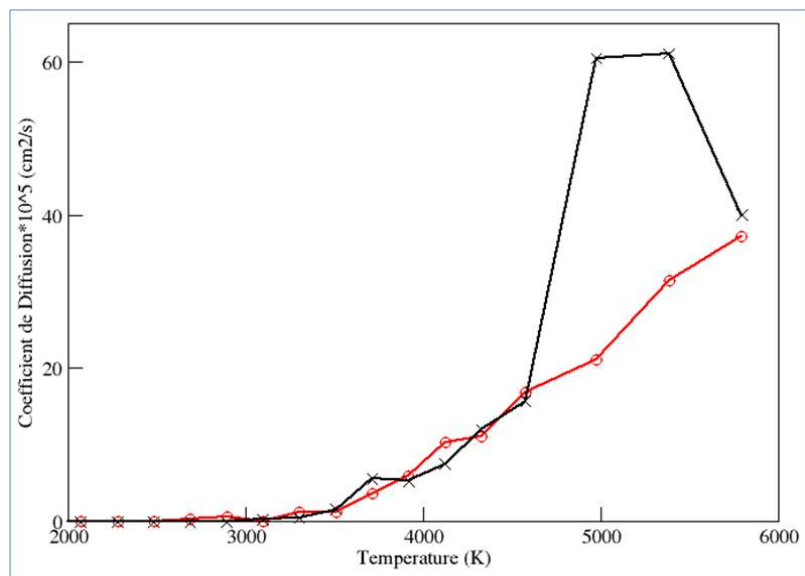


FIGURE 4.10 – Évolution de la diffusion en fonction de la température de trempage pour les deux systèmes de carbone pur. Croix noires : BLYP/GO, cercles rouges PBE/MT



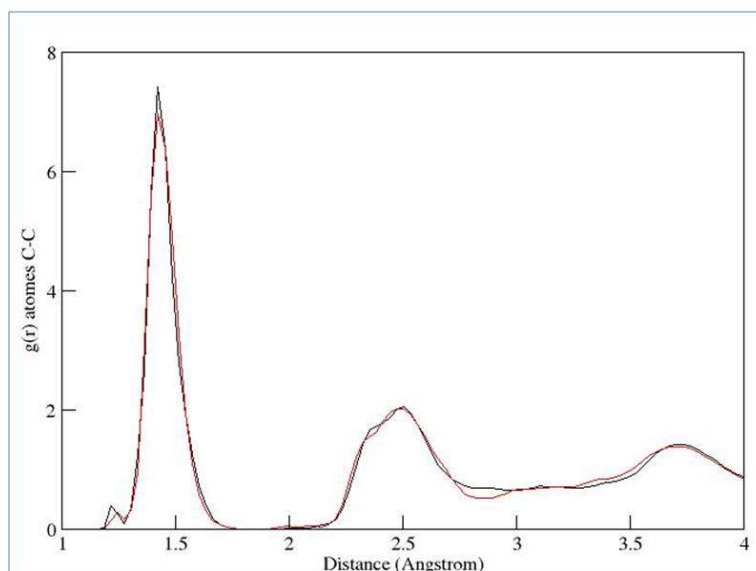


FIGURE 4.11 – Distribution de paire  $g(r)$  pour les deux systèmes de carbone après relaxation. En noir le carbone BLYP/GO, en rouge le PBE/MT

de diffusion mais d'une caractéristique de la mobilité à une échelle de temps intermédiaire entre celle de la diffusion (de l'ordre de la ps) et celle des vibrations (quelques fs).

### 4.3.2 Caractérisation structurale

L'organisation du carbone ainsi que les liaisons formées sont déterminées à partir des trajectoires de relaxation. Pour éviter les déplacements initiaux des atomes à la suite du relâchement des contraintes, seulement la deuxième moitié de la simulation à 300 K est prise en compte, soit un temps de simulation de 1,5 picosecondes. Plusieurs données sur la structure des carbones sont ainsi calculées :

- La fonction de distribution de paire  $g(r)$  dans le cas du carbone pur ou la distribution des premiers voisins dans le cas des liaisons carbone-céramique. Elle permet de déterminer les distances inter-atomiques moyennes, ainsi que de savoir si les liaisons sont bien définies.
- Les données statistiques sur la coordination des atomes de carbone
- La distribution des cycles primaires selon la définition de Franzblau des cycles de plus court chemin [55].

En ce qui concerne la distribution de paire, elle est calculée pour les deux systèmes et tracée sur la figure 4.11. Sur ces courbes on s'aperçoit que les domaines de carbone présentent les caractéristiques classiques d'un carbone graphitique désordonné. En effet la fonction  $g_{C-C}(r)$  possède dans tous les cas un premier pic centré sur 1,42 Å qui est caractéristique de liaisons C-C aromatiques, ainsi qu'une absence de distinction entre les seconds et troisièmes pics de  $g(r)$ , qui pour le graphite sont de 2,4 et 2,7 Å respectivement. A la place la fonction présente un pic asymétrique centré à 2,5 Å. De plus il n'y a aucune différence entre les deux systèmes, ce qui indique que les résultats obtenus pour le carbone sont équivalents pour les deux couples.

Travaux	fonctionnelle	d (g/cm <sup>3</sup> )	Coordination (%)			position 1 <sup>er</sup> pic (Å)
			2	3	4	
cette étude	BLYP/GO	2,1	6,1	86,0	7,9	1,42
cette étude	PBE/MT	2,1	4,4	87,7	7,9	1,43
Han <i>et al</i> [56]	BLYP	2,0	12,0	81,6	6,4	1,47
Han <i>et al</i> [56]	BLYP	2,3	6,4	73,6	20,0	1,51
Leyssale <i>et al</i> [11]	-	2,1	0,7	95,2	4,2	1,44
Petersen <i>et al</i> [57]	-	2,26	14	77	8	-

TABLEAU 4.2 – Propriétés structurales des carbones purs obtenus par trempe avec BLYP/GO et PBE/MT

La coordination des atomes dans le cas de nos deux modèles de carbone pur est donnée dans le tableau 4.2. Le taux de carbones divalents (sp) est de 4,4 et 6,1%, celui de carbones trivalents (sp<sup>2</sup>) de 86,0 et 87,7 % respectivement pour le BLYP/GO et le PBE/MT, tandis que le taux de carbones tétravalents (sp<sup>3</sup>) est de 7,9% pour les deux modèles. Ces écarts sont insignifiants du fait de la faible quantité de données statistiques et confirme le caractère graphitique et désordonné des carbones. Nous pourrions donc comparer les carbones obtenus avec BLYP/GO entre deux surfaces d'AlN avec celles obtenues avec PBE/MT entre deux surfaces d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Les principales données calculées sont comparées à plusieurs études théoriques et expérimentales de la littérature dans le tableau 4.2. Les travaux de Han *et al* [56] se rapprochent le plus de notre méthode puisque dans cette étude une technique de trempe via le code CPMD a été employée sur des systèmes de carbone à différentes densités (de 2,0 à 3,2 g/cm<sup>3</sup>) et en utilisant la fonctionnelle BLYP. Les résultats pour la densité de 2,0 g/cm<sup>3</sup> sont très proches de la coordination que nous avons obtenue, avec un taux de carbone sp plus important de six points et un taux de carbone sp<sup>2</sup> inférieur de six points environ.

Dans les travaux de Petersen *et al* [57] c'est un modèle de carbone qui est construit par méthode Monte Carlo hybride inverse (HRMC) à l'aide de fonctions de distribution de paire expérimentale. La répartition de la coordination obtenue, pour une densité de carbone de 2,26g/cm<sup>3</sup>, est de 14% de sp, 77% de sp<sup>2</sup> et 8% de sp<sup>3</sup>. Le plus faible taux de sp<sup>2</sup> est attribué aux nombreuses lacunes observées à l'intérieur des plans graphitiques.

Enfin dans les travaux de Leyssale *et al* [11] des images en microscopie électronique en transmission à haute résolution obtenues à partir de pyrocarbones expérimentaux servent à définir un potentiel à appliquer aux atomes pour favoriser une organisation très texturée. Le modèle est donc reconstruit à partir d'observations expérimentales d'un carbone qui présente un très fort taux de carbone sp<sup>2</sup> (95,2 %) pour un taux de sp<sup>3</sup> de 4,2 %.

Dans le modèle la trempe du système de carbone se fait à partir de 8000 K à différentes vitesses. Ici nous comparons nos résultats à ceux obtenus dans le cas de la trempe la plus rapide, à une vitesse de 25 K/ps (soit une vitesse douze fois plus lente que dans notre étude). Le potentiel imposé combiné à la vitesse de refroidissement plus lente par rapport à nos travaux expliquent l'organisation du carbone en une structure hautement texturée et le fort taux de sp<sup>2</sup>. Il faut préciser que dans [11] le taux de C<sub>6</sub> peut monter jusqu'à 89% dans le cas de la trempe la plus lente (1K/ps).

Travaux	fonctionnelle	d (g/cm <sup>3</sup> )	Répartition des cycles de carbone						
			C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	C <sub>6</sub>	C <sub>7</sub>	C <sub>8</sub>	C <sub>9</sub>	C <sub>10</sub>
cette étude	BLYP/GO	2,1	3	30	32	13	5	8	6
cette étude	PBE/MT	2,1	4	30	24	17	4	14	6
Leyssale <i>et al</i> [11]		2,1	0	14	69	14	2	0	0
Petersen <i>et al</i> [57]		2,26	3	10	75	7	5	-	-

TABLEAU 4.3 – Propriétés structurales des carbones purs obtenus par trempe avec BLYP/GO et PBE/MT

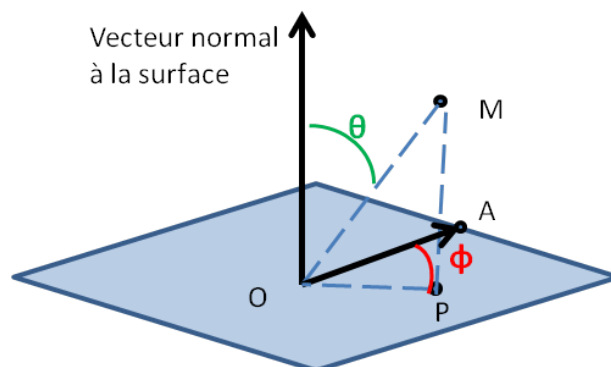


FIGURE 4.12 – Illustration de la définition des angles  $\theta$  et  $\phi$

Le tableau 4.3 donne la répartition des cycles de carbone selon la définition de Franzblau et compare les résultats à la littérature. Pour le carbone BLYP/GO la hiérarchie décroissante de la répartition des cycles est C<sub>6</sub>, C<sub>5</sub>, C<sub>7</sub>, C<sub>9</sub>, C<sub>10</sub>, C<sub>8</sub> et C<sub>4</sub> tandis que pour le carbone PBE/MT la hiérarchie est identique à l'exception près que l'ordre de C<sub>5</sub> et C<sub>6</sub> est inversé. Ce résultat est en accord avec la structure d'un carbone graphitique à fort taux de sp<sup>2</sup>, bien qu'on pourrait s'attendre à un plus fort taux de C<sub>6</sub>. En effet pour les modèles de Leyssale *et al* avec un carbone hautement texturé aucun cycle C<sub>9</sub> ou C<sub>10</sub> n'est détecté et le nombre de cycles C<sub>6</sub> est fortement majoritaire (69%), tandis que dans l'étude de Petersen *et al* un taux encore plus élevé est obtenu (75%).

### 4.3.3 Caractérisation des liaisons

Un autre moyen pour évaluer la nanotexture d'un carbone est de se pencher sur l'orientation des liaisons formées. La distribution de l'orientation des liaisons C-C formées se définit par le cosinus d'un angle polaire  $\theta$  et par un angle azimutal  $\phi$ , identifiés sur la figure 4.12.  $\theta$  est l'angle formé entre l'axe de la liaison (OM) et la normale à un plan, alors que  $\phi$  est l'angle (PÔA) formé par la projection de la liaison sur le plan avec un axe de ce plan. Du fait de la définition des angles et en prenant compte les symétries des liaisons C-C,  $\cos\theta$  et  $\phi$  sont tracés dans les intervalles  $[0 : 1]$  et  $[0 : \frac{\pi}{2}]$  respectivement.

Dans le cas du carbone pur, le plan est choisi de manière arbitraire. La figure 4.13 montre la distribution de ces angles pour les deux systèmes carbone pur. Les distributions quasi-planes pour  $\cos\theta$  et  $\phi$  montrent que les systèmes sont isotropes : il n'y a pas d'orientation

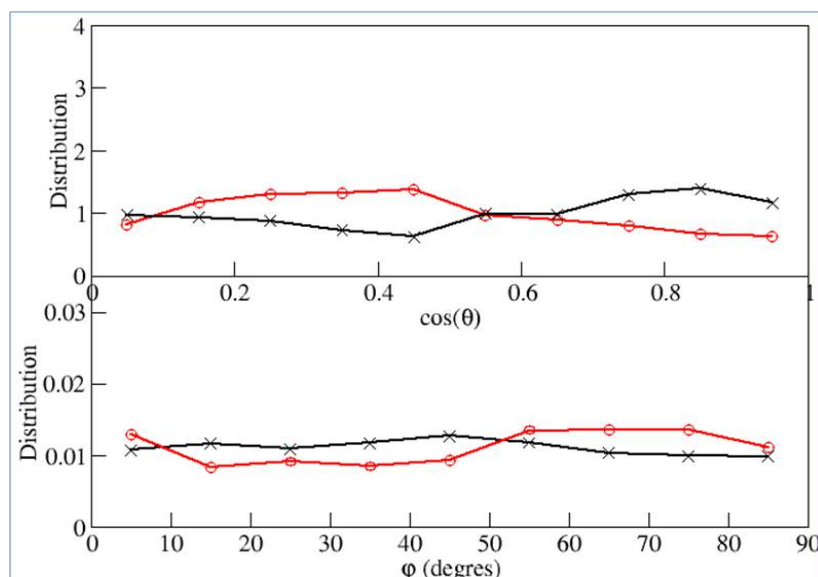


FIGURE 4.13 – Distribution de  $\cos\theta$  et  $\phi$  pour évaluer l'orientation des liaisons dans les deux systèmes carbone pur. Croix noires : BLYP/GO, cercles rouges : PBE/MT



FIGURE 4.14 – Illustration de l'utilisation des centres de Wannier dans le cas du carbone BLYP/GO. Atome cyan : carbone ; atome orange : centre de Wannier

de liaison particulière. Lorsque cette caractérisation se fait sur les systèmes avec de la céramique le plan qui sert à définir les angles est celui de la surface de la céramique.

Un autre moyen fréquemment utilisé est la localisation des centres de Wannier [58] qui représente la position des doublets électroniques. La figure 4.14 illustre dans le cas d'un hexagone et d'un pentagone pris dans le système BLYP/GO l'utilisation des centres de Wannier. Sur certaines liaisons deux centres sont visibles, signe d'une liaison double. Cet outil est très pratique pour confirmer l'existence d'une liaison ainsi que son caractère (ionique, covalent, simple, double...), cela a notamment été utilisé pour caractériser du carbure de silicium amorphe [59].

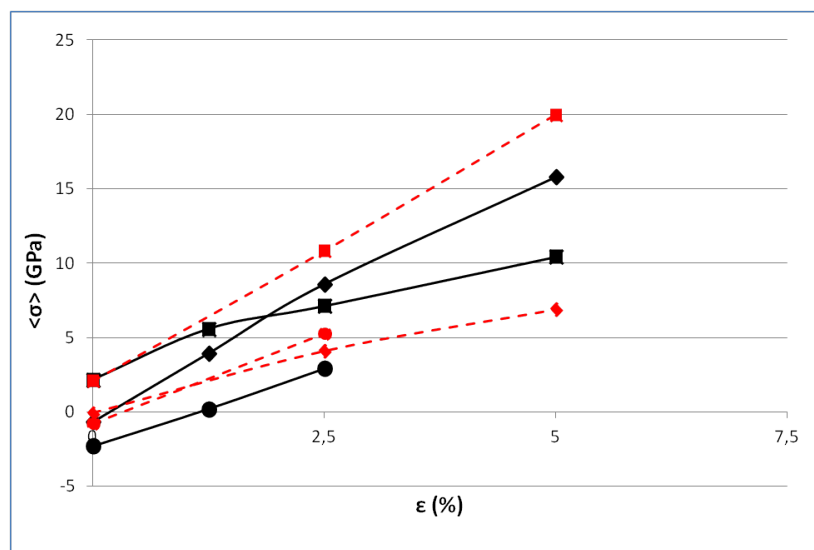


FIGURE 4.15 – Courbes de tractions dans les trois directions orthonormales des systèmes carbone. Noir trait plein : BLYP/GO ; rouge tiret : PBE/MT. Losanges : direction x, carrés : direction y, triangles : direction z

#### 4.3.4 Calcul du module de Young par simulation de traction uni-axiale

Pour poursuivre la caractérisation des systèmes et réaliser une comparaison qualitative des interfaces formées, un protocole est défini pour simuler un essai de traction uni-axiale. Celui-ci consiste à effectuer une succession de cycles de déformations homothétiques uni-directionnelles (normale à la surface dans le cas des systèmes carbone|céramique) alternées avec un temps de relaxation. La déformation se fait de manière homothétique selon un pas  $\epsilon$ . Après chaque étirement la fonction d'onde du système est optimisée puis une simulation à 300 K est effectuée pendant 0,6 ps. La contrainte est moyennée sur les 0,3 dernières picosecondes à partir du tenseur de contraintes : la courbe contrainte-déformation en traction est ainsi obtenue.

Après quelques tests, un pas de déformation de  $\epsilon=2,5\%$  semble adapté au protocole. Cette déformation est très importante pour des systèmes contenant de la céramique, dont le comportement est fragile expérimentalement, mais appropriée dans le cas de nos simulations puisque plusieurs pas sont nécessaires avant rupture.

Pour les deux systèmes de carbone pur, comme la structure obtenue est isotrope d'après ce qu'il a pu être observé, le plus pertinent pour déterminer le module d'Young simulé du carbone a été d'effectuer une traction dans les trois directions de l'espace et d'en déduire une valeur moyenne. Les courbes obtenues sont données en figure 4.15. Seuls quelques points ont été simulés puisque le but est juste l'obtention du module de Young à partir du domaine linéaire. Les valeurs obtenues sont disponibles dans le tableau 4.4. Les modules de Young ainsi calculés sont très similaires pour les deux systèmes carbone (229 et 246 GPa pour les systèmes BLYP et PBE respectivement) et ont une valeur intermédiaire entre les constantes élastiques  $C_{33}$  et  $C_{11}$  du carbone graphite.

Par ailleurs toujours dans une optique comparative, des simulations identiques de traction sont lancées pour les systèmes de céramique seule dans la direction normale au plan

Système de ce mémoire	$E_0$ (GPa)	
Carbone BLYP/GO	229	
Carbone PBE/MT	246	
AlN seul direction normale à $(11\bar{2}0)$	345	
AlN seul direction normale à $(10\bar{1}0)$	358	
$\alpha - Al_2O_3$ seul direction normale à $(030)$	481	
Données expérimentales disponibles dans la littérature	$E_0$ (GPa)	Constante élastique (GPa)
$C_{11}$ du graphite [60]		1060
$C_{33}$ du graphite [60]		36
AlN fritté poly-cristallin [61]	308	
$C_{11}$ d'AlN [62]		394
$Al_2O_3$ poly-cristallin [63]	417	
$C_{11}$ d' $Al_2O_3$ [64]		498

TABLEAU 4.4 – Paramètres calculés lors de la simulation de traction unidirectionnelle des systèmes purs.

des surfaces étudiées. La figure 4.16 donne les évolutions déformation-contrainte pour ces systèmes. Dans le cas du corindon, le système commence à -30 GPa car nous avons utilisé les paramètres de maille expérimentaux, qui comme cela a été vu dans le paragraphe 4.2.1 engendre un système en compression lorsque le couple PBE/MT est utilisé.

Les modules de Young dans les deux directions pour le nitrure d'aluminium sont proches (345 et 358 GPa pour la direction normale à  $(11\bar{2}0)$  et à  $(10\bar{1}0)$  respectivement), tandis que celui du corindon est de 481 GPa. Ces valeurs calculées sont du même ordre de grandeur que les modules de Young d'échantillons poly-cristallins ou que les constantes élastiques expérimentaux disponibles dans la littérature. Ces données permettront de comparer les modules simulés pour les phases pures d'un coté à ceux correspondants aux interfaces carbone|céramique formées et seront précisées dans le chapitre 5.

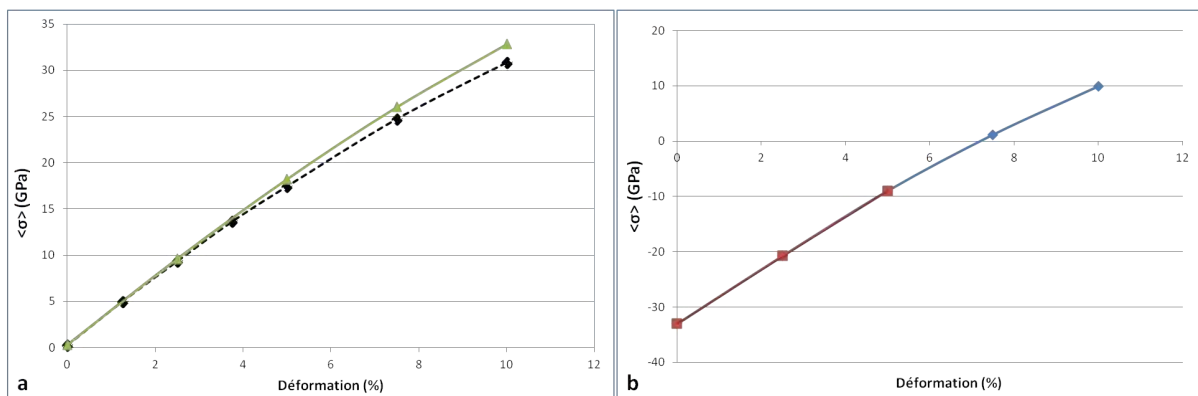


FIGURE 4.16 – Courbes de traction des systèmes purs : (a) AlN en noir pointillés : direction normale à  $(11\bar{2}0)$  ; en vert trait plein : direction normale à  $(10\bar{1}0)$  (b) corindon direction normale à  $(030)$  trait bleu : points obtenus ; trait rouge : zone linéaire

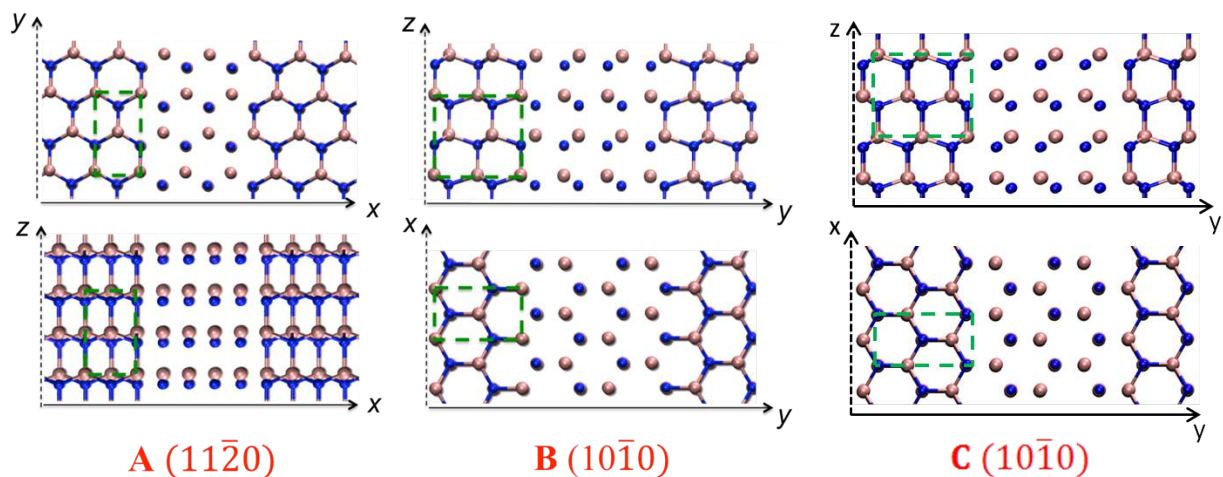


FIGURE 4.17 – Définition des surfaces  $(11\bar{2}0)$  et  $(10\bar{1}0)$  qui servent à générer les systèmes A, B et C à partir d'un cristal d'AlN. Bleu : azote ; rose : aluminium. La maille orthorhombique est entourée en pointillé

## 4.4 Présentation des systèmes carbone|céramique étudiés

### 4.4.1 Les systèmes carbone|AlN

Les surfaces d'AlN étudiées sont illustrées figure 4.17. Le choix des surfaces s'est effectué selon deux critères :

- La neutralité globale du système ainsi que de chacune des surfaces doit être assurée
- Elles doivent être facilement générées dans une cellule orthorhombique et se développer selon un plan de la base orthonormale ( $xOy$ ,  $yOz$ ,  $xOz$ ).

La surface  $(11\bar{2}0)$  permet de générer le système A, la création de cette surface nécessite la rupture d'une liaison par atome : les atomes de surface ont chacun une liaison pendante. La surface  $(10\bar{1}0)$  permet de générer les systèmes B et C, qui se distinguent par la localisation du plan de section : pour le système B la découpe nécessite de rompre deux liaisons par atome alors qu'une seule est rompue pour le système C. Au final les densités de liaisons pendantes sont de 0,149, 0,258 et 0,129 par  $\text{\AA}^2$  pour les systèmes A, B et C respectivement.

Le tableau 4.5 résume l'ensemble des paramètres des trois systèmes AlN|C étudiés. Il est à noter que dans ce tableau sont aussi présentées les caractéristiques des systèmes AlN pur et carbone pur, qui serviront de points de comparaison lors de l'analyse des résultats. A titre d'exemple, la mise en place de la configuration initiale du système A est détaillée. Un super réseau cristallin d'AlN wurtzite constitué de  $3,5 \times 2 \times 3$  mailles orthorhombiques élémentaires est généré dans l'espace  $x, y, z$ . Un espace vide de 9,24  $\text{\AA}$  est inséré dans la direction  $x$ . Les conditions limites périodiques sont imposées à ce système vide-AlN.

Ensuite du carbone est aléatoirement réparti dans la zone de vide. Pour cela 157 atomes de carbones sont insérés, ce qui permet d'obtenir une densité de 2,1  $\text{g/cm}^3$  pour la zone carbone. La figure 4.18 donne un aperçu de la configuration de départ du système A.

Système	$n_{a'}$	$n_{b'}$	$n_{c'}$	$L_x(\text{\AA})$	$L_y(\text{\AA})$	$L_z(\text{\AA})$	D	$C_e$	$N_{AlN}$	$N_C$
A : (11 $\bar{2}$ 0)	3,5	2	3	20,13	10,78	14,94	x	9,24	84	157
B : (10 $\bar{1}$ 0)	4	2,5	3	12,44	23,56	14,94	y	10,09	120	198
C : (10 $\bar{1}$ 0)	4	2,5	3	12,44	23,56	14,94	y	10,09	120	198
AlN pur	4	2	3	12,44	10,78	14,94	-	-	96	-
Carbone pur	-	-	-	15	12	12	-	-	-	228

TABLEAU 4.5 – Paramètres utilisés pour générer les différents systèmes carbone|AlN.  $n_{i'}$  correspond au nombre de mailles orthorhombiques élémentaires dans la direction  $i$ ,  $L_i$  à la longueur de la cellule dans la direction  $i$ , D indique la direction normale à l'interface,  $C_e$  est l'épaisseur de carbone dans cette direction et  $N_{AlN}$  ainsi que  $N_C$  sont le nombre de groupes AlN et le nombre d'atomes de carbone respectivement dans le système.

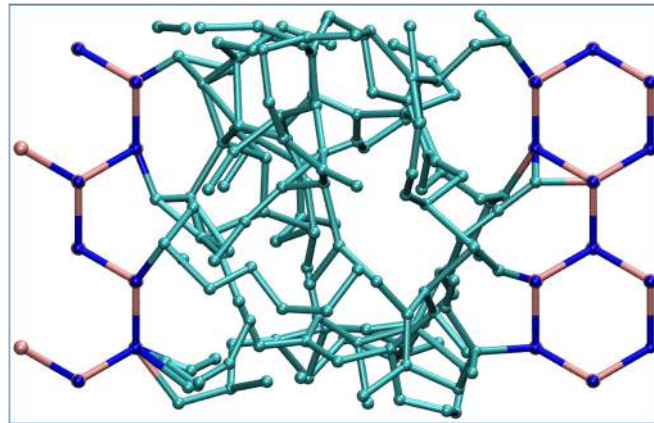


FIGURE 4.18 – Configuration initiale du système A. Al : rose ; O : rouge ; C : cyan



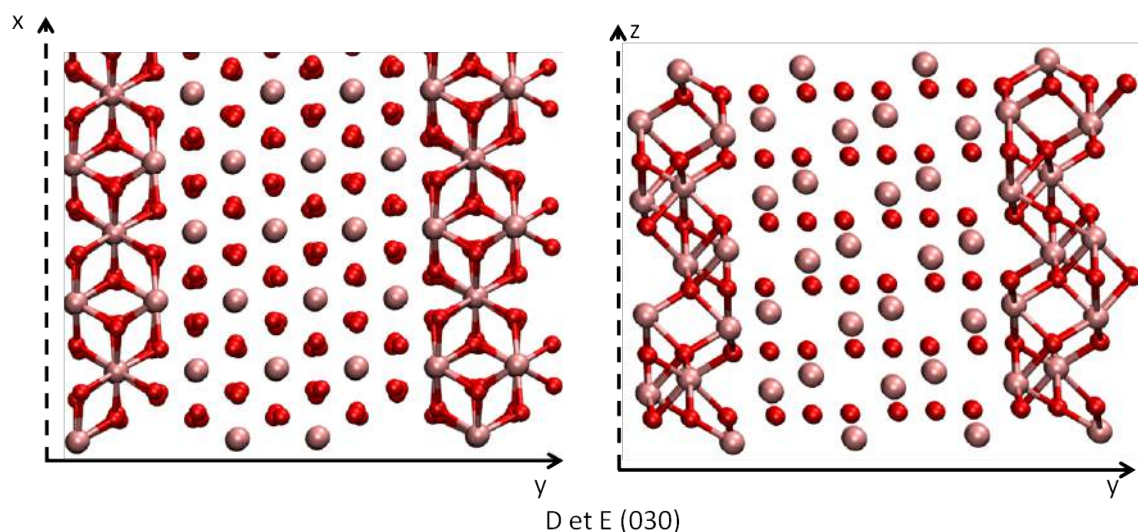


FIGURE 4.19 – Définition de la surface (030) corindon de cette étude qui sert à générer les systèmes D et E à partir d'un cristal  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Rouge : oxygène ; rose : aluminium

Système	$n_{a'}$	$n_{b'}$	$n_{c'}$	$L_x(\text{\AA})$	$L_y(\text{\AA})$	$L_z(\text{\AA})$	D	$C_e$	$N_{Al}$	$N_O$	$N_C$
D :(030)	4	1	1	19,03	15,83	12,99	y	7,59	96	144	198
E :(030)	3	1	1	14,27	18,33	12,99	y	10,09	72	108	197
$\text{Al}_2\text{O}_3$ pur	2	1	2	9,52	8,24	25,98	-	-	96	144	-
Carbone pur	-	-	-	15	12	12	-	-	-	-	228

TABEAU 4.6 – Paramètres utilisés pour générer les différents systèmes.  $n_{i'}$  correspond au nombre de maille orthorhombique élémentaire dans la direction  $i$ ,  $L_i$  à la longueur de la cellule dans la direction  $i$ , D indique la direction normale à l'interface,  $C_e$  est l'épaisseur de carbone dans cette direction et  $N_{Al}$ ,  $N_O$  ainsi que  $N_C$  sont le nombre d'atomes d'aluminium, d'oxygène et de carbone respectivement dans le système.

#### 4.4.2 Les systèmes alumine-carbone

Pour le système carbone| $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  le choix de surface est restreint. En effet pour les faibles indices de Miller une seule surface combinant les critères de neutralité ainsi que d'adaptabilité à une boîte de simulation orthorhombique a été trouvée. Nous avons donc choisi de générer deux systèmes D et E, à partir de la même surface (030) de corindon (voir la figure 4.19) mais se différenciant par la taille de l'espace dédié à la répartition des atomes de carbone. Le tableau 4.6 résume l'ensemble des paramètres des deux systèmes corindon|carbone étudiés. La formation de ces surfaces nécessite de rompre deux liaisons par atome d'aluminium en surface et une liaison par atome d'oxygène, ce qui donne une densité de 0,227 liaison pendante par  $\text{\AA}^2$ .



# Conclusion

En résumé, dans ce chapitre les principales étapes choisies pour former des interfaces carbone|céramique par dynamique moléculaire CPMD ont été exposées. Les couples fonctionnelle/pseudo-potentiel BLYP/GO et PBE/MT ont été sélectionnés pour le nitrure d'aluminium et l'alumine respectivement.

Par ailleurs le test du protocole de trempe sur un système de carbone pur a permis à la fois de valider la démarche mais aussi de développer les moyens de caractérisation de la structure, des liaisons atomiques, ainsi que des propriétés des systèmes formés. Enfin le choix de cinq interfaces carbone|céramique pour l'étude a été précisé. L'ensemble des résultats qui en découlent sont présentés et analysés dans le chapitre suivant.

# Chapitre 5

## Étude d'interfaces carbone|AlN et carbone|corindon obtenues par simulation de la trempe de carbone au contact de surfaces céramiques

Le chapitre 4 a été consacré à expliquer la démarche de simulation adoptée pour répondre aux problématiques de ce mémoire. Dans ce chapitre les résultats pour cinq interfaces carbone|céramique obtenues par simulation sont présentés. Une caractérisation poussée de la structure du carbone ainsi que de la nature de l'interface est effectuée. La chronologie de l'organisation du carbone au cours de la trempe ainsi que le comportement en traction uni-axiale des nano-composites ainsi obtenus sont aussi étudiés. La mise en relation de l'ensemble de ces données permet de distinguer les surfaces présentant une affinité avec le carbone de celles n'en ayant pas.

### 5.1 Présentation des systèmes obtenus

#### 5.1.1 Les systèmes carbone|nitrure d'aluminium

Pour commencer, les modèles d'interfaces obtenus suite à la trempe de carbone entre les surfaces  $(11\bar{2}0)$  et  $(10\bar{1}0)$  de nitrure d'aluminium sont présentés. La figure 5.1 expose des images des trois systèmes après relaxation de tous les atomes à 300 K.

D'une manière générale, les zones de carbone présentent des similitudes. Les liaisons de type  $sp^2$  sont dominantes et ont permis la formation de cycles hexagonaux. Par contre dans ces trois systèmes les carbones présentent une forte anisotropie : trois, quatre et trois feuillets de graphène contenant des défauts sont observées pour les systèmes A, B et C respectivement, complétés par plusieurs liaisons inter-plans. Cette nanotexture diffère fortement de ce qui a été vu pour le système carbone pur.

La comparaison de l'organisation du carbone dans les différents modèles permet de dégager deux catégories. Sur les images des systèmes A et C de la figure 5.1 les couches de graphène se sont construites dans les plans  $yz$  et  $xz$  respectivement, c'est à dire parallèlement aux surfaces de nitrure d'aluminium correspondantes. Une interface à liaisons faibles

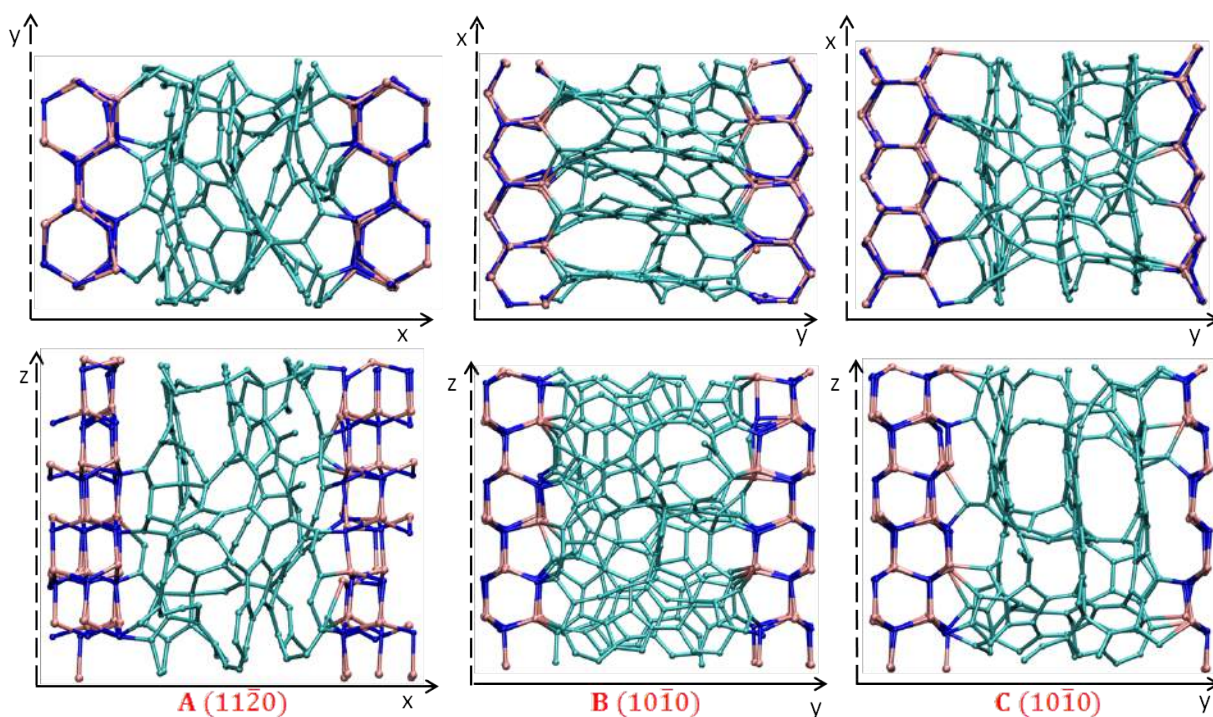


FIGURE 5.1 – Images des interfaces modèles A, B et C obtenues après simulations de trempe puis de relaxation à 300 K. Al : rose ; N : bleu foncé ; C : cyan

peut expliquer cette observation. Pour l'interface modèle B en revanche les couches se sont développées perpendiculairement aux surfaces d'AlN, dans le plan  $yz$ . Dans ce cas les carbones de bord de feuillets de graphène sont au contact de la surface ce qui laisse possible la formation de nombreuses liaisons chimiques hétérogènes.

### 5.1.2 Les systèmes carbone|corindon

Les systèmes D et E obtenus après simulation de trempe et de relaxation à 300 K sont présentés figure 5.2. La même remarque générale que dans le cas du nitrure d'aluminium peut être faite : les liaisons de type  $sp^2$  sont nombreuses et le carbone a formé des feuillets de graphène (deux et trois feuillets pour les systèmes D et E respectivement). La différence avec le système carbone pur est donc notable.

Ici les systèmes D et E se placent dans la même catégorie que les systèmes A et C, à savoir un développement des plans de graphène parallèlement aux surfaces de la céramique (dans le plan  $xz$ ) et même de manière plus marquée puisqu'il y a très peu de liaisons inter-feuillets. Comme l'épaisseur du domaine de carbone est moins importante dans le système D que pour le système E (ainsi que A et C) il semble logique que seuls deux plans de carbone s'y soient formés contre trois dans les autres cas, d'autant plus que le paramètre  $C_e$  pour le système D est de 7,59 Å ce qui est fortement inférieur à trois fois la distance inter-plan théorique pour le graphite (3,35 Å) [49].

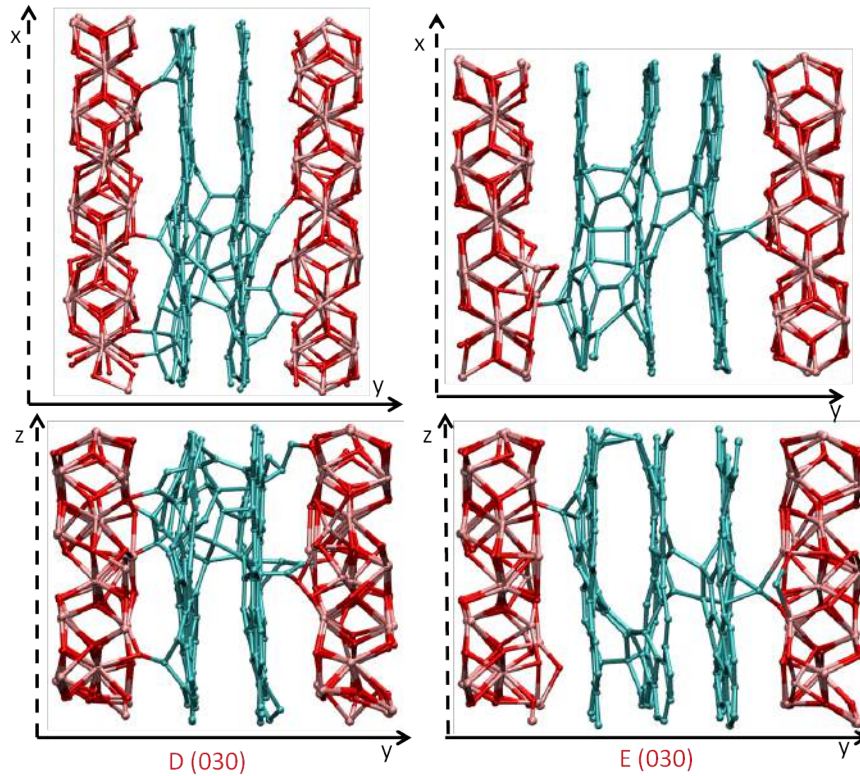


FIGURE 5.2 – Images des interfaces modèles D et E obtenues après simulations trempe puis relaxation à 300K. Al : rose ; O : rouge ; C : cyan

## 5.2 Caractérisation des différents systèmes

### 5.2.1 Analyse structurale du carbone

La fonction de distribution de paire  $g(r)$  est calculée pour tous les systèmes. Les comparer ne serait pas pertinent étant donnée l'hétérogénéité des nano-composites. Cependant ces fonctions ont apporté la preuve que les domaines de carbone présentent les caractéristiques classiques d'un carbone graphitique désordonné. En effet comme relevé pour les systèmes carbone pur, les fonctions  $g_{C-C}(r)$  possèdent dans tous les cas un premier pic centré sur 1,42 Å ainsi qu'une absence de distinction entre les seconds et troisièmes pics. A la place la fonction présente un pic asymétrique centré à 2,5 Å.

Nous avons donc trouvé plus judicieux de présenter la distribution des distances des premiers voisins pour les paires C-C, Al-C et N-C dans le cas des interfaces AlN|C ainsi que C-C, Al-C et C-O dans le cas des systèmes  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>|C. Les fonctions calculées sont tracées sur la figure 5.3. Des distances de coupure de 1,9 Å (C-C, N-C et O-C) et de 2,2 Å (Al-C), déterminées à partir de la fonction de distribution de paire, sont utilisées pour ces calculs. Dans une optique de lisibilité, nous avons regroupé d'un côté (figure 5.3 (a)) les courbes propres aux systèmes A, B, C ainsi que celle du carbone seul correspondant (BLYP/GO) et de l'autre (figure 5.3(b)) celles propres aux systèmes D, E et celle du carbone seul correspondant (PBE/MT).

Le premier constat est que pour l'ensemble des systèmes les distributions des distances C-C sont quasi-identiques y compris d'une céramique à l'autre, avec un pic bien marqué



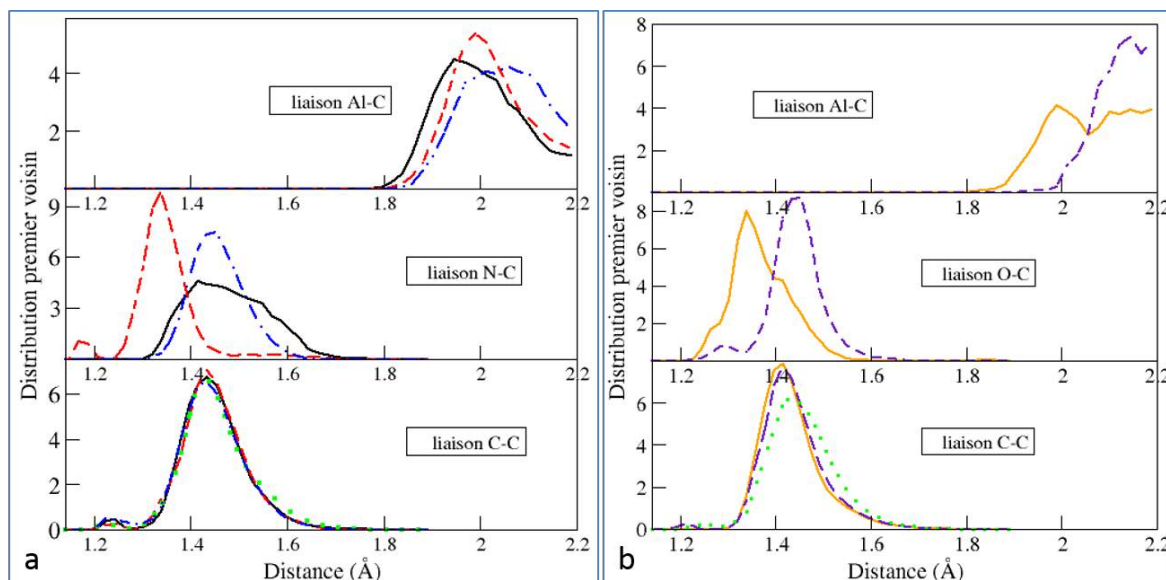


FIGURE 5.3 – Fonctions de distribution de premiers voisins (a) Interfaces AlN|C, noir : système A ; rouge : système B ; bleu : système C ; vert : carbone seul (b) Interfaces corindon|C, orange trait plein : système D ; tirets indigos : système E ; pointillés verts : carbone seul

autour de 1,42 Å, révélateur de liaisons bien définies et une fonction qui tend vers zéro avant la distance de coupure. Ce pic est très légèrement décalé vers les distances courtes pour les systèmes carbon|alumine .

En ce qui concerne les liaisons Al-C là aussi des similitudes sont visibles : les fonctions ont une valeur élevée à la distance de coupure, ce qui est révélateur de liaisons peu définies et d'un recouvrement entre les premiers et seconds voisins. En particulier ce pic est légèrement mieux défini pour le système B dans le cas des interfaces AlN|C et le sommet du pic du système E est décalé vers les plus grandes distances comparativement aux autres systèmes.

Les différences les plus importantes se font au niveau de la liaison N-C et de la liaison O-C. En ce qui concerne la distance N-C, le système B se distingue des deux autres par son pic fin et bien défini centré en 1,35 Å, représentatif de liaisons doubles C=N. Les fonctions des systèmes A et C sont elles caractéristiques de liaisons C-N simples, avec un pic très étalé pour le système A.

Pour la liaison O-C, le pic du système E est centré à 1,43 Å, plutôt symétrique et avec une largeur à mi-hauteur assez faible, tandis que celui du système D est plus large, centré à 1,34 Å et présentant une asymétrie. Pour expliquer ces différences nous avons visualisé les liaisons existantes pour chaque système et observé les oscillations des distances de ces liaisons à l'aide de la trajectoire de relaxation. Dans le cas du système E, trois liaisons simples C-O sont détectées, avec une distance moyenne évaluée à 1,44 Å. Pour le système D, quatre liaisons simples C-O de distance moyenne 1,40 Å existent, mais aussi deux liaisons doubles, de distance 1,27 et 1,33 Å, dont l'existence est confirmée ultérieurement à l'aide des fonctions de Wannier.

Ces résultats qui montrent que la distance carbone-alumine est globalement plus courte pour le système D pouvaient déjà être anticipée dès l'observation des systèmes (figure 5.2) puisque pour ce dernier, beaucoup plus d'atomes de carbone se situent dans une position

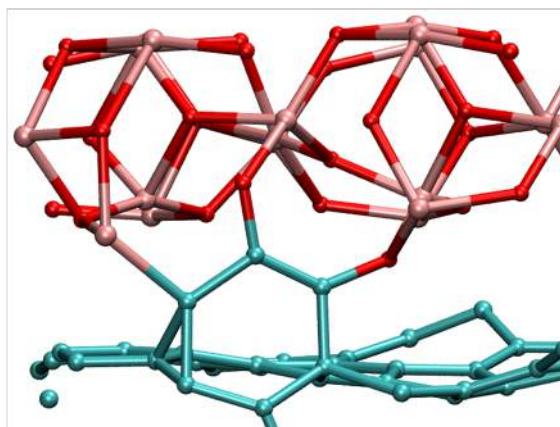


FIGURE 5.4 – Atomes de carbone proche de la surface D

Système	Total			A cœur			En surface		
	2	3	4	2	3	4	2	3	4
A : (11 $\bar{2}$ 0)	6,4	87,3	6,4	7,6	88,6	3,8	0	80,0	20,0
B : (10 $\bar{1}$ 0)	3,5	83,8	12,6	3,9	90,8	5,3	2,2	60,8	37,0
C : (10 $\bar{1}$ 0)	8,6	86,4	5,1	9,7	86,3	4,0	4,2	83,3	12,5
Carbone pur BLYP/GO	6,1	86,0	7,9	-	-	-	-	-	-
D : (030)	0	88,9	11,1	0	91,4	8,6	0	42,9	57,1
E : (030)	2,0	92,9	5,1	2,1	93,8	4,1	0	20,0	80,0
Carbone pur PBE/MT	4,4	87,7	7,9	-	-	-	-	-	-

TABLEAU 5.1 – Distributions (%) des coordinations

intermédiaire entre un plan de carbone et une des surfaces de corindon. Ce phénomène est illustré en exemple sur la figure 5.4.

Dans le but de poursuivre l'analyse structurale des domaines carbone nous nous sommes intéressés aux statistiques de coordination des atomes de carbone pour tous les systèmes. Le tableau 5.1 regroupe ces résultats. Les contributions des carbones dits de surface (c'est-à-dire ayant au moins un premier voisin Al, N ou O) ainsi que ceux dits de cœur (c'est-à-dire n'ayant que des atomes de carbone comme voisins) y sont détaillées.

De manière générale les taux de carbone de type  $sp^2$ , qui s'échelonnent entre 84 et 93%, confirment que tous les systèmes possèdent du carbone graphitique. Les systèmes D et E, qui ont les plans les mieux définis, possèdent les plus forts taux de  $sp^2$  (88,9 et 92,9 % respectivement), en particulier pour le carbone à cœur (91,4 et 93,8 % respectivement). Il existe aussi un nombre non négligeable de carbones à environnement de type  $sp$  et  $sp^3$ . Les systèmes B et D sont ceux avec les plus forts taux de  $sp^3$ , avec 12,6 et 11,1% respectivement, tandis que le système C a le plus fort taux de  $sp$  (8,6 %).

Pour les carbones de surface, les taux de  $sp^3$  sont plus élevés que les carbones à cœur pour tous les systèmes, en particulier pour le système B (37 %). Les valeurs des systèmes D et E sont à modérer puisque très peu d'atomes font partie du groupe de surface pour ces systèmes.



Système	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	C <sub>6</sub>	C <sub>7</sub>	C <sub>8</sub>	C <sub>9</sub>	C <sub>10</sub>
A : (11 $\bar{2}$ 0)	0	0	25	32	10	8	11	14
B : (10 $\bar{1}$ 0)	4	7	30	39	7	7	3	1
C : (10 $\bar{1}$ 0)	3	3	26	34	11	8	1	13
Carbone pur BLYP/GO	2	3	30	32	13	5	8	6
D : (030)	2	3	28	42	19	2	3	2
E : (030)	1	4	30	35	20	4	3	2
Carbone pur PBE/MT	0	4	30	24	17	4	14	6

TABLEAU 5.2 – Distributions (%) des cycles de carbone selon la définition de Franzblau [55]

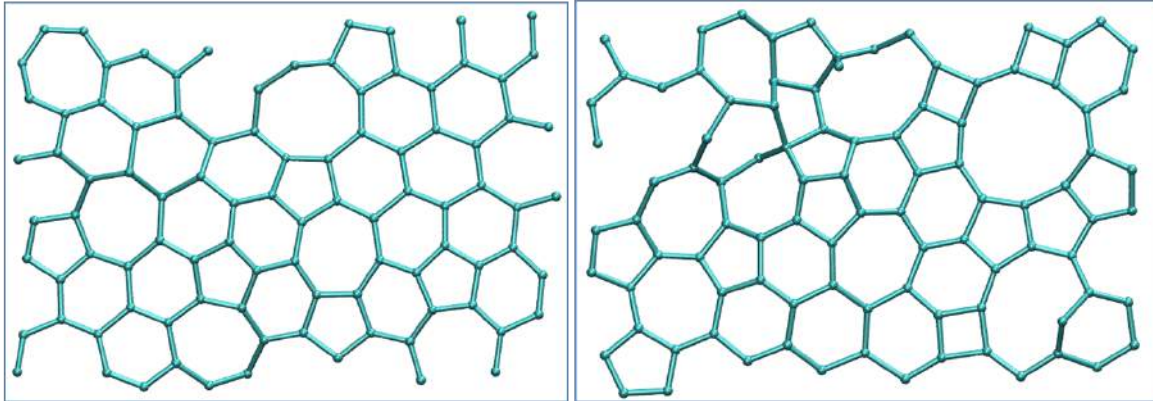


FIGURE 5.5 – Plans de carbone du système D après relaxation

Le tableau 5.2 regroupe les données obtenues par analyse de la distribution des cycles selon Franzblau pour tous les systèmes simulés. Étant donné que seuls les atomes de carbone sont considérés pour cette analyse, cela mène des imprécisions au niveau des atomes en surface.

Pour l'ensemble des systèmes carbone|céramique, la répartition suit le même début de hiérarchie, à savoir par probabilité décroissante, cycle C<sub>6</sub>, C<sub>5</sub> et C<sub>7</sub>. Cette remarque est aussi valable pour le carbone pur BLYP alors que pour le carbone PBE les pentagones arrivent en premier.

La hiérarchie est fortement en accord avec la structure d'un carbone sp<sup>2</sup>. Relativement aux cycles C<sub>7</sub>, le taux de C<sub>5</sub> est élevé ce qui est classique des observations faites de carbones graphitiques à faible texture, qui se traduisent par un motif de type fullerène lors de la visualisation au MET [54]. Dans le cas de matrice de pyrocarbone fortement organisées, les modèles suggèrent que les cycles C<sub>5</sub> et C<sub>7</sub> devraient être tous les deux à un taux de 5% environ [11].

L'excès de pentagones obtenus ici est certainement du à la forte vitesse de trempe utilisée. Également le fort taux de C<sub>5</sub> ainsi que l'impression d'avoir des plans de graphène bien plats s'expliquent par la récurrence de pentagones voisins, associés à un octogone. Ces motifs ont déjà été observés lors de calculs DFT ou par observation au microscope [65].

Pour les systèmes D et E, les plans de carbone sont tellement bien définis qu'il est facile de les séparer pour les visualiser un par un. Les figures 5.5 et 5.6 montrent des images plan par plan des systèmes D et E respectivement. On s'aperçoit en particulier qu'un défaut bien

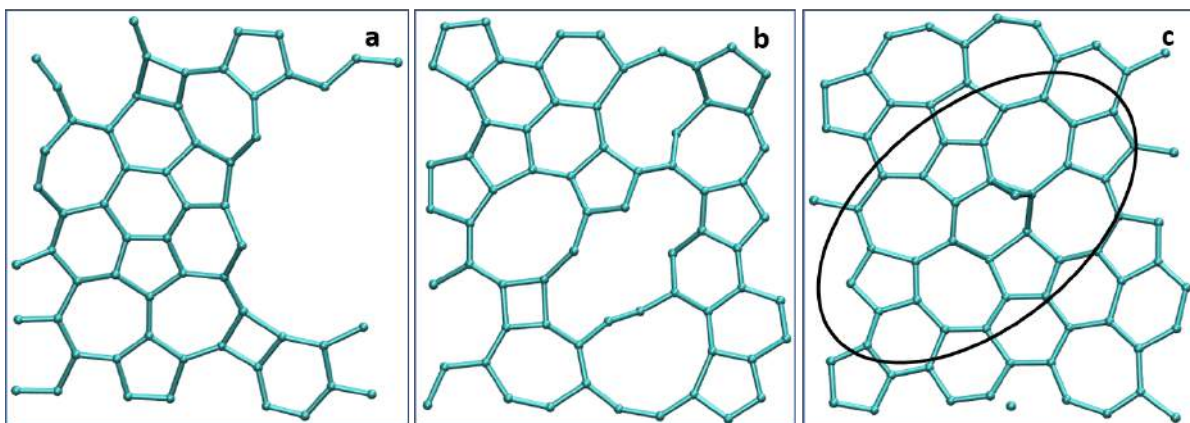


FIGURE 5.6 – Plans de carbone (a) inférieur (b) médian (c) supérieur, du système E après relaxation. Un défaut de type 5555-6-7777 (reconstruction d'une double lacune) est indiqué avec une ovale sur le plan supérieur.

connu est visible : il s'agit d'une évolution existante du défaut de type lacune double. Celui-ci est constitué de 4 pentagones, 1 hexagone et 4 heptagones (configuration 5555-6-7777) [66].

Dans le but d'apporter des éléments d'explication pour justifier les particularités des systèmes D et E (il y a peu de liaisons carbone-alumine et les plans de carbone sont très bien définis) nous avons calculé la répartition des charges de ces deux systèmes. Les figures 5.7 et 5.8 donnent l'évolution de la charge par atome en fonction de la direction  $y$  pour les systèmes D et E respectivement. Sur ces graphiques, les histogrammes du nombre d'atome par pas de distance de calcul sont tracés, ce qui permet notamment de visualiser la position des couches atomiques.

Les allures de ces courbes présentent des similitudes d'un système à l'autre. Les oxygènes de la surface ont en moyenne une charge plus négative que ceux du bulk (-0,14 contre -0,11 électrons respectivement), tandis que les aluminiums de la surface ont en moyenne une charge plus positive que ceux du bulk (+0,22 contre +0,16 électrons respectivement). Pour les atomes de carbone les variations sont globalement plus faibles. Un point particulièrement marquant est que dans le cas du système D aucune différence de charge n'est observée entre le plan de carbone "à cœur" (celui du milieu) et les plans en contact avec la surface. Les plus grosses variations de charges concernent les quelques atomes de carbone les plus proches des surfaces d'alumine.

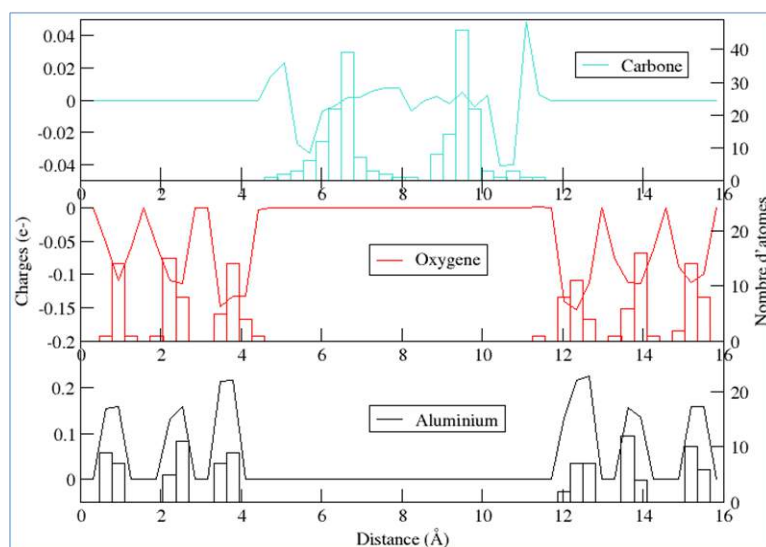


FIGURE 5.7 – Évolution de la charge par atome en fonction de la direction  $y$  pour le système D. Les histogrammes donnent le nombre d'atome par pas de distance de calcul.

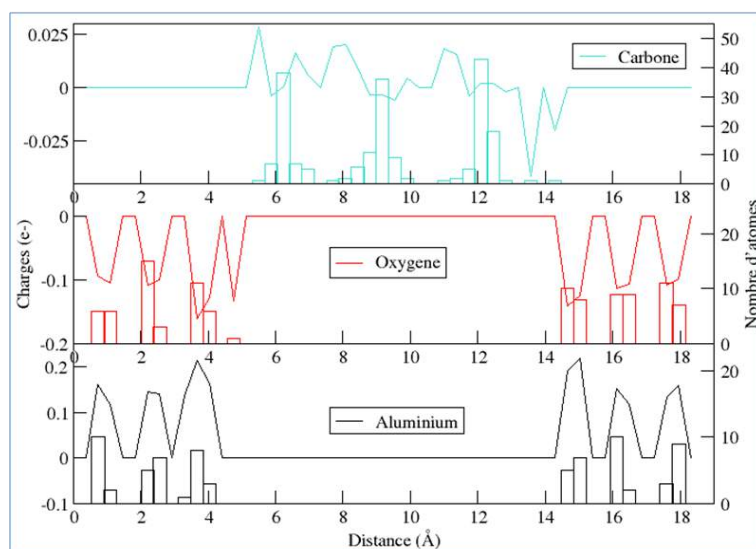


FIGURE 5.8 – Évolution de la charge par atome en fonction de la direction  $y$  pour le système E. Les histogrammes donnent le nombre d'atome par pas de distance de calcul.

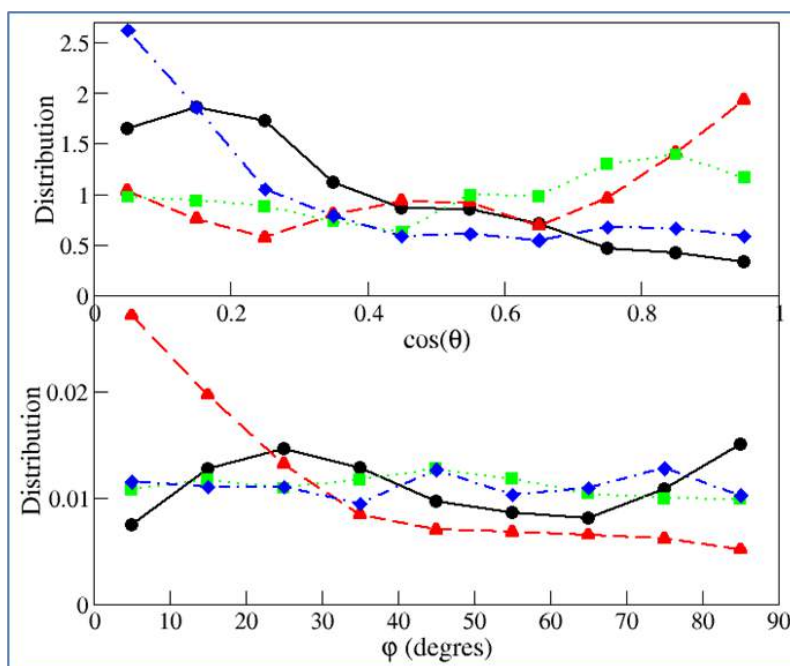


FIGURE 5.9 – Distribution de  $\cos\theta$  et  $\phi$  pour évaluer l'orientation des liaisons C-C dans le cas des systèmes AlN/C. A : cercles noirs, B : triangles rouges, C : losanges bleus, carbone seul : carrés verts

Nous nous sommes par la suite intéressés à l'orientation des liaisons C-C dans le but de confirmer l'impression donnée lors de l'observation des figures 5.1 et 5.2, à savoir l'empilement de feuillets de graphène parallèlement à la surface pour les systèmes A, C, D et E ou perpendiculairement pour le système B. Sur les figures 5.9 et 5.10 sont tracées les distributions des orientations des liaisons, selon la définition donnée dans le paragraphe 4.3.3 (figure 4.12). Une fois de plus dans un souci de lisibilité les courbes des systèmes AlN|C et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ |C sont séparées. Pour tous les systèmes carbone|céramique,  $\phi$  est défini par rapport à l'axe z.

Pour tous les systèmes dont le carbone a une organisation parallèle à la surface (A, C, D et E) les distributions sont élevées aux faibles valeurs de  $\cos\theta$ , c'est à dire pour  $\theta$  proche de  $90^\circ$  comparativement à celles des carbones isotropes. Cet effet est croissant selon l'ordre A, C, D, E. Pour le système B il y a une forte distribution pour des valeurs de  $\cos\theta$  proche de 1, ce qui est en accord avec l'orientation perpendiculaire des plans par rapport aux surfaces.

Pour l'angle  $\phi$  des liaisons C-C, la distribution est presque plate pour tous les systèmes à feuillets de graphène parallèles à la surface, aux oscillations près dues au manque de statistiques. Ceci traduit une absence d'orientation particulière des liaisons C-C au sein des plans. Pour le système B il a une forte distribution pour les faibles valeurs de  $\phi$ . Ceci traduit le fait que les plans sont non seulement perpendiculaires aux surfaces mais également bien parallèles au plan yz. Ceci est effectivement visible sur l'image de la figure 5.1 où les plans de graphène sont perpendiculaires à la surface et parallèles les uns aux autres selon une orientation préférentielle. Cependant cela ne donne pas d'information sur une orientation des liaisons dans les plans.

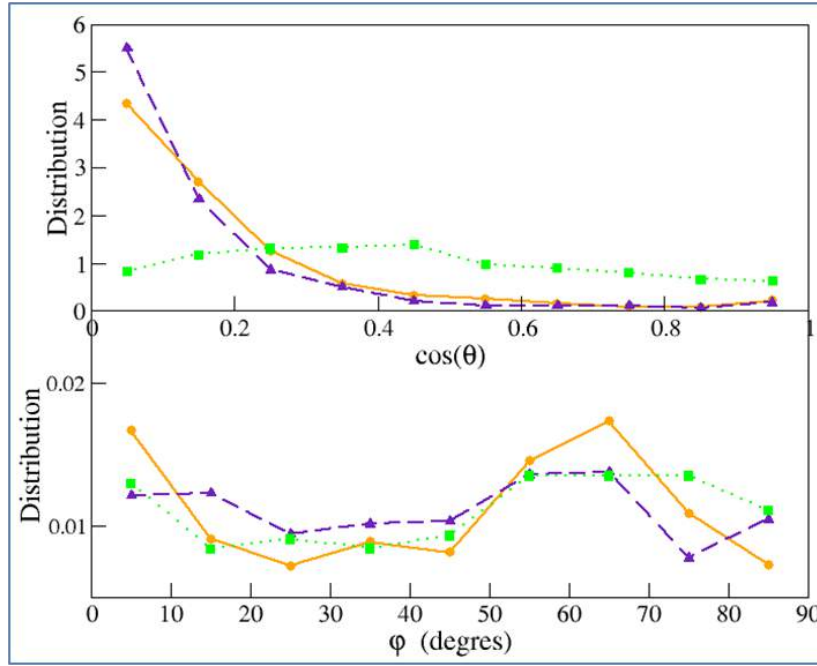


FIGURE 5.10 – Distribution de  $\cos\theta$  et  $\phi$  pour évaluer l'orientation des liaisons C-C dans le cas des systèmes  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{C}$ . D : cercles oranges, E : triangles indigos, carbone seul : carrés verts

### 5.2.2 Bilan énergétique

Un des objectifs de la création des interfaces par simulation est de comparer qualitativement l'affinité qu'ont les surfaces des différents systèmes à former une interface avec le carbone par l'évaluation de l'énergie de formation d'interface  $E_f$  à 300 K. Nous avons calculé  $E_f$  pour chaque système à partir de la simulation de relaxation à 300 K à l'aide de :

$$E_f = \frac{1}{2S}(E_{tot} - n_{cer}E_{cer} - n_C E_C) \quad (5.1)$$

avec  $S$  l'aire de surface d'une interface (le facteur deux prend en compte le fait qu'il y a deux surfaces par systèmes),  $E_{tot}, E_{cer}, E_C$  la moyenne de l'énergie de Kohn Sham à 300 K du nanocomposite, d'un groupement de céramique ( $\text{AlN}$  ou  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) dans un système céramique pur et d'un atome de carbone dans le système carbone pur respectivement ;  $n_{cer}$  et  $n_C$  le nombre de groupements céramiques et le nombre de carbones respectivement dans le nano-composite.

Par ailleurs nous avons aussi trouvé intéressant de calculer l'énergie de formation des surfaces (c'est à dire en absence de carbone). Pour chaque système un calcul d'optimisation géométrique est lancé mais sans les atomes de carbone. Une fois la convergence atteinte la valeur de l'énergie de Kohn-Sham de cette configuration permet d'aboutir à une énergie de surface selon l'équation suivante :

$$E_{surf} = \frac{1}{2S}(E_{sansC} - n_{cer}E_{cer}) \quad (5.2)$$

Où  $E_{surf}$  est l'énergie de surface seule,  $E_{sansC}$  l'énergie calculée du système sans carbone.

système	A : (11 $\bar{2}$ 0)	B : (10 $\bar{1}$ 0)	C : (10 $\bar{1}$ 0)	D : (030)	E : (030)
$E_f$ (kcal/mol/Å <sup>2</sup> )	2,87	2,50	2,73	1,35	1,63
$E_{surf}$ (kcal/mol/Å <sup>2</sup> )	2,91	6,81	2,76	2,37	2,37

TABLEAU 5.3 – Énergies d'interface et de surface calculées pour les différents systèmes.

Les valeurs obtenues sont regroupées dans le tableau 5.3. Elles permettent de hiérarchiser les systèmes. Il est difficile de comparer les énergies de formation entre les deux céramiques car le corindon possède un caractère ionique beaucoup plus marqué.

A partir du tableau plusieurs remarques peuvent être faites. Tout d'abord les énergies de formation d'interface sont toutes inférieures à leur énergie de surface respective ce qui montre que la formation d'une interface est favorable. Ensuite dans le cas du nitrure d'aluminium il est confirmé que le carbone se lie préférentiellement sur la surface (10 $\bar{1}$ 0) du système B que sur celle du système C ou la surface (11 $\bar{2}$ 0) du système A, puisque cela abouti à l'interface la plus stable (2,50 kcal/mol/Å<sup>2</sup>). Le système B est aussi celui où l'énergie de surface seule est la plus élevée (6,81 kcal/mol/Å<sup>2</sup>) ce qui peut s'expliquer par la forte densité de liaisons pendantes, tandis que l'écart entre  $E_f$  et  $E_{surf}$  est insignifiant pour les systèmes A et C.

Enfin pour les deux systèmes avec la céramique corindon, les énergies de surface sont logiquement identiques. Pour autant, c'est le système avec l'aire de surface la plus importante (système D) parmi les deux systèmes carbone|céramique qui permet l'interface la plus stable (1,35 kcal/mol/Å<sup>2</sup> contre 1,63 kcal/mol/Å<sup>2</sup> pour le système E). Cela peut s'expliquer par le fait que les plans qui constitue le système D (cf figure 5.5) sont mieux formés (les plans de graphite sont quasi continus avec peu de lacunes) et donc plus stables.

### 5.2.3 Environnement des carbones à l'interface

Dans ce paragraphe nous allons nous intéresser à l'organisation du carbone au niveau de l'interface. Les figures 5.11, 5.12 et 5.13 exposent chacune deux images d'un agrandissement de la zone d'interface pour les systèmes A, B et C respectivement. Des sphères oranges ont été ajoutées à la représentation habituelle pour situer les centres des fonctions de Wannier [67]. Les orbitales moléculaires occupées (doublets électroniques) du nano-composite sont localisées à l'aide de ces fonctions, ce qui permet de statuer sur la présence ou non d'une liaison chimique covalente entre deux atomes.

Dans le cas des systèmes A et C, il existe de larges zones où quasiment aucune liaison chimique ne s'est formée entre la surface et les atomes de carbone à proximité. Lorsque une liaison existe (voir la partie droite des figures), elle est de type covalente ou iono-covalente simple puisqu'un seul centre de Wannier se situe sur l'axe de la liaison. Pour les liaisons de type C-N le centre de Wannier se situe à mi-distance entre les deux atomes, alors que pour les liaisons de type Al-C du fait de la différence d'électronégativité le centre est plutôt du côté du carbone.

Les environnements chimiques des atomes de carbone ayant au moins une liaison avec un atome de céramique sont déterminés pour tous les systèmes. Un atome de type  $i$  est considéré comme voisin si la distance C- $i$  est inférieure à une valeur définie à l'aide de  $g_{C-i}(r)$



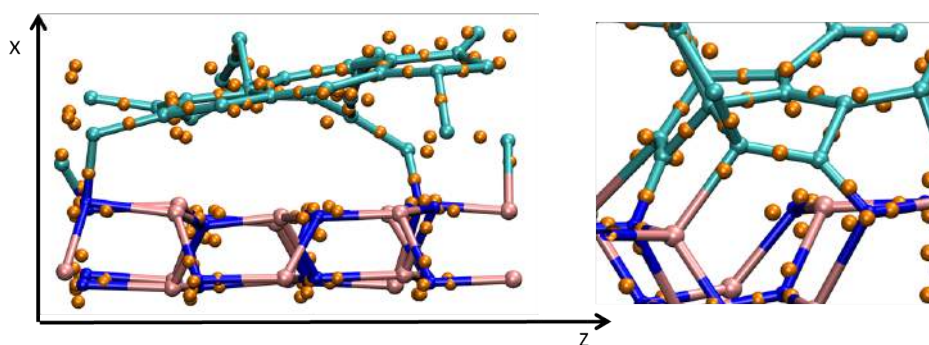


FIGURE 5.11 – Zones du système A avec centres de Wannier. Atome bleu : azote, atome rose : aluminium, atome cyan : carbone, atome orange : centre de Wannier

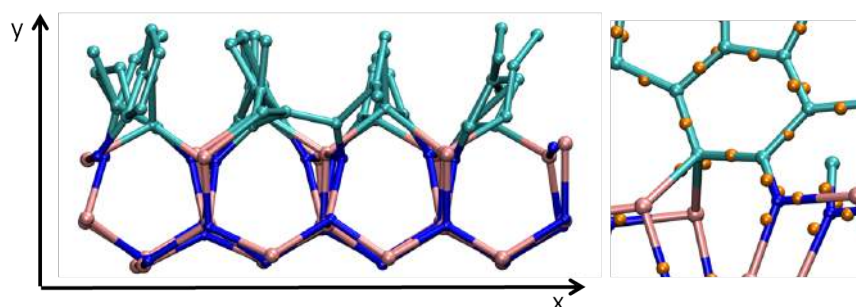


FIGURE 5.12 – Zones du système B avec centres de Wannier. Atome bleu : azote, atome rose : aluminium, atome cyan : carbone, atome orange : centre de Wannier

et qu'un centre de Wannier est situé entre les deux atomes. Les valeurs de distances utilisées sont de 1,9, 1,9, 2,0 et 2,2 Å pour les couples C-C, C-O, C-N et C-Al respectivement. Le tableau 5.4 regroupe les valeurs obtenues.

Les environnements chimiques se répartissent entre ceux de type  $\underline{C}-C_2N$  (40%),  $\underline{C}-C_2Al$  (36%) et  $\underline{C}-C_3Al$  (12%) pour le système A tandis que pour le système C les environnements majoritaires sont de type  $\underline{C}-C_2Al$  (45,8%) et  $\underline{C}-C_2N$  (37,5%).

En ce qui concerne le système B (figure 5.12), il est visible sur l'image de gauche exactement un feuillet de graphène par maille élémentaire (dans la direction  $x$ ) s'est formé dans la direction  $y$  sur une des surfaces. Le début de chaque plan de carbone coïncide avec une position de  $a/2$ , à équidistance des atomes de céramiques à proximité et le plan se prolonge soit jusqu'à la même position sur la surface opposée, soit une partie du plan se courbe et se lie au plan voisin.

système	$\underline{C}-C_2N$	$\underline{C}-C_2Al$	$\underline{C}-C_3Al$ (12%)	$\underline{C}-C_2Al_2$
A	40	36	12	0
B	43	11	0	33
C	37	46	0	0

TABLEAU 5.4 – Distribution (%) des environnements majoritaires des carbones à la surface

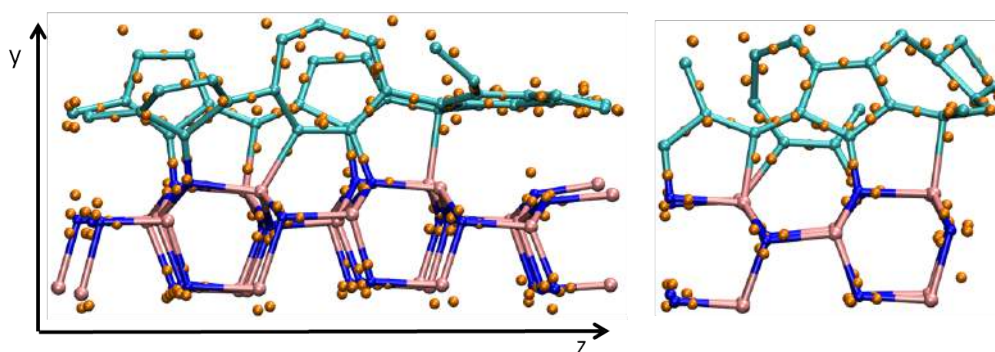


FIGURE 5.13 – Zones du système C avec centres de Wannier. Atome bleu : azote, atome rose : aluminium, atome cyan : carbone, atome orange : centre de Wannier

L'image de droite de la figure 5.12 permet de confirmer visuellement les constats fait à propos des longueurs de liaison lors de l'étude de la distribution de la distance des premiers voisins. En effet, un seul centre de Wannier est visible par liaison Al-C, comme pour le système A ou C, ce qui est caractéristique d'une liaison simple et explique les fortes similitudes de distribution de la distance Al-C. Par ailleurs le système B dispose de liaisons C-N possédant deux centre de Wannier, signifiant la présence de liaisons doubles ce qui est en accord avec la position du pic de premier voisin (figure 5.3(a)), décalée vers les faibles distances. Les principaux environnements des carbones en surface sont de type  $\underline{C} - C_2N$  (43,5%),  $\underline{C} - C_2Al_2$  (32,6%) et  $\underline{C} - C_2Al$  (10,9%).

A propos des systèmes carbone|corindon des observations similaires peuvent être faites. Comme cela est visible sur la figure 5.14, un très faible nombre de liaisons carbone-céramique peut être observé. On en compte 14 pour le système D et 6 pour le système E, soit une densité de 0,056 et 0,027 liaison par  $\text{\AA}^2$  respectivement. La présence, en général, d'un seul centre de Wannier par liaison témoigne du caractère simple de la liaison, en accord avec ce qui a été identifié par la distribution des distances des premiers voisins. Pour le système D deux carbones liés à un oxygène par une liaison double sont détectés mais ce n'est pas suffisant pour expliquer le décalage vers les faibles distances du pic de  $g_{O-C}(r)$ .

Les environnements chimiques des carbones liés à un atome de céramique se répartissent entre ceux de type  $\underline{C} - C_3Al$  (42,9%),  $\underline{C} - C_2O$  (28,6%) et  $\underline{C} - C_3O$  (14,3%) pour le système D tandis que le nombre de liaisons carbone-céramique est trop faible pour le système E pour parler d'environnement chimique majoritaire.

### 5.3 Solidification au cours de la trempe

Jusqu'à présent les différences et les similitudes concernant la structures des nanocomposites pour les interfaces carbone|nitrure d'aluminium et carbone|corindon ont été mises en avant et comparées aux résultats des carbones isotropes. Le système B a notamment abouti à une organisation très différentes des autres systèmes avec la formation de feuillets de graphène perpendiculairement à la surface. A ce stade nous avons donc cherché à comprendre quand et comment s'est décidé l'organisation du carbone en revenant sur l'étape de



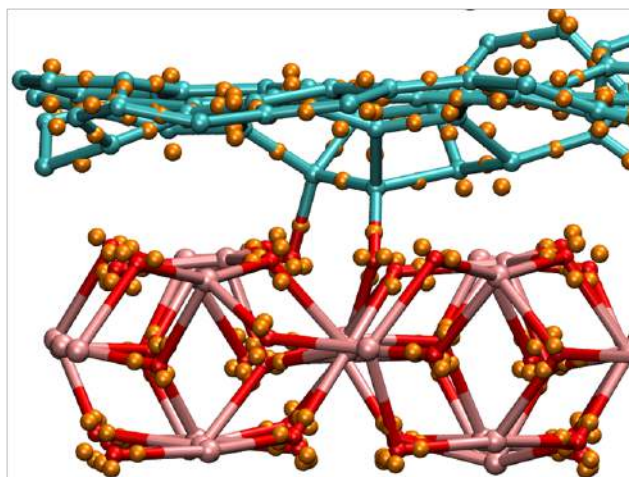


FIGURE 5.14 – Zone du système D avec centres de Wannier. Atome rouge : oxygène, atome rose : aluminium, atome cyan : carbone, atome orange : centre de Wannier

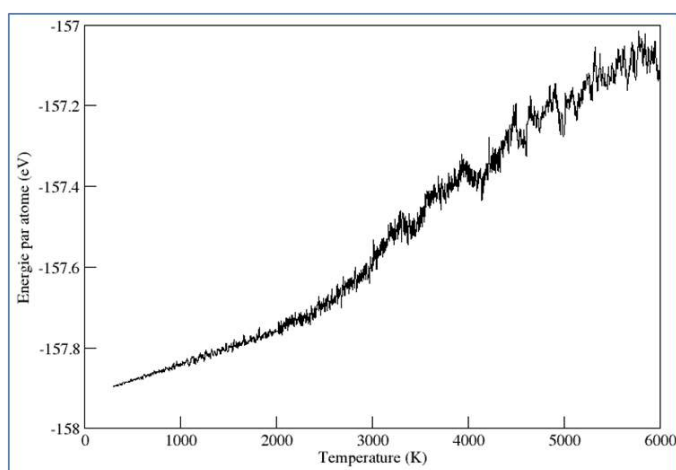


FIGURE 5.15 – Évolution de l'énergie par atome pour le système B en fonction de la température de trempe

simulation de trempe qui a permis d'obtenir les interfaces présentées.

L'idée la plus simple a été de suivre l'évolution de l'énergie du système pendant la trempe en fonction de la température (figure 5.15), dans le but de mettre en évidence la variation d'énergie qui se produit lors d'une transition de phase (ici passage d'un comportement liquide à un état solide du carbone). Cependant comme cela est montré dans le cas du système B sur la figure 5.15, aucun signe de transition de phase n'est visible. Le même constat a été fait pour les autres systèmes. Ce phénomène est bien connu des simulations de trempe de liquide et provient du fait de vitesses de trempe trop importantes ou parce que la taille des systèmes est trop faible [37, 68].

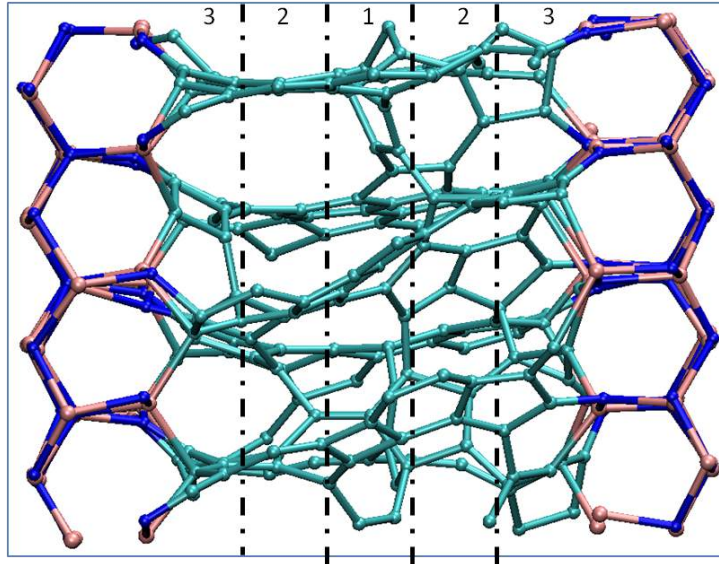


FIGURE 5.16 – Exemple de séparation de la phase carbone en trois groupes : cas d'un système AlN-C. Atomes turquoise : carbone, atomes roses : azote, atomes bleus : aluminium

### 5.3.1 Mobilité du carbone

Nous nous sommes ensuite penchés sur la mobilité des atomes de carbone au cours de la trempe. De manière à mettre en avant le rôle des surfaces dans la solidification du carbone, les atomes de carbones sont répartis en trois groupes (figure 5.16). Le premier groupe d'atomes est constitué de ceux situés au centre de la zone carbone et est appelé carbone à cœur pour la suite. Ceux appartenant à une des zones intermédiaires entre le centre et les surfaces font partie du second groupe. Le troisième groupe contient les atomes de carbone proches des surfaces et est appelé carbone de surface. L'appartenance d'un atome à un groupe se fait à partir de la configuration finale des systèmes, une fois la trempe finie. Les groupes à cœur et de surface servent à distinguer différents comportements en fonction de la position au cours de la trempe.

A partir de ces groupes l'évolution des coefficients d'auto-diffusion des atomes de carbone parallèlement ( $D_s^{\parallel}$ ) et perpendiculairement ( $D_s^{\perp}$ ) à la surface de céramique est calculée. Le facteur de dimension est adapté en fonction du coefficient de diffusion calculé.

Les figures 5.17 et 5.18 regroupent les graphiques de l'évolution de la diffusion perpendiculairement à la surface en fonction de la température pour les systèmes carbone|nitride d'aluminium et les systèmes carbone| $\alpha$ -alumine respectivement. Les courbes en trait plein correspondent au groupe de surface (groupe 3) alors que les traits en pointillés correspondent au groupe de cœur (groupe 1).

Le comportement des coefficients de diffusion ont plusieurs points communs. Les coefficients de diffusion ont des valeurs élevées à 6000 K, signe d'une forte mobilité des atomes, pour décroître au fur et à mesure de la trempe et tendent vers 0 un peu en dessus de 3000 K. Les évolutions des  $D_s^{\perp}$  des carbones à cœur des systèmes sont très similaires à celles du système de carbone seul, en particulier dans le cas de la céramique AlN (les barres d'erreur sont considérées comme importantes du fait de la faible statistique).

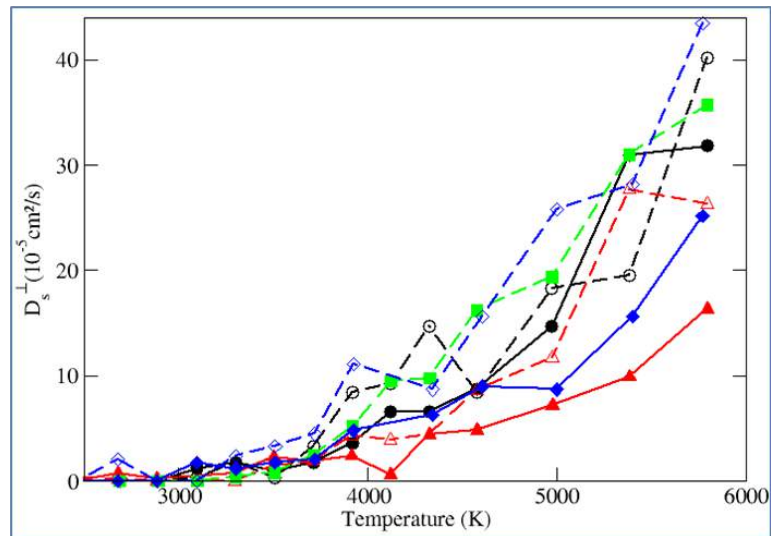


FIGURE 5.17 – Tracés des coefficients de diffusion du carbone perpendiculairement à la surface de nitrure d'aluminium en fonction de la température. A : cercles noirs, B : triangles rouges, C : losanges bleus, carbone seul : carrés verts ; trait plein : carbone de surface ; pointillés : carbone à cœur

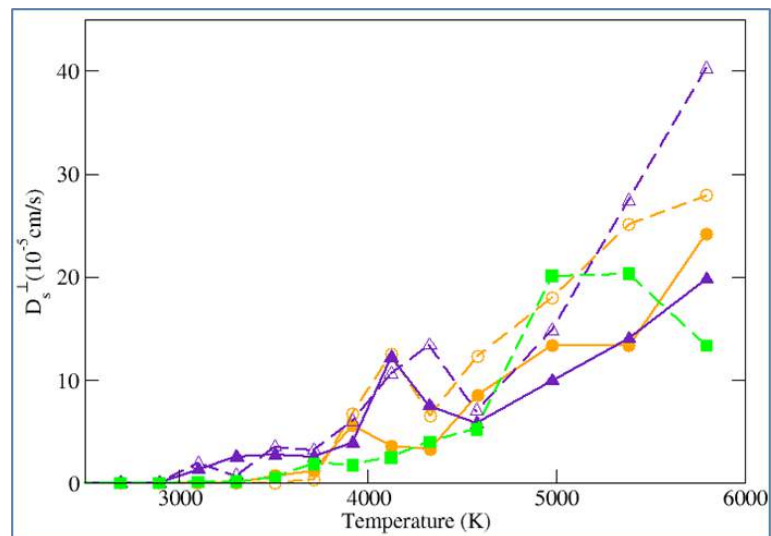


FIGURE 5.18 – Tracés des coefficients de diffusion du carbone perpendiculairement à la surface d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  en fonction de la température. D : cercles oranges, E : triangles indigos, carbone seul : carrés verts ; trait plein : carbone de surface ; pointillés : carbone à cœur

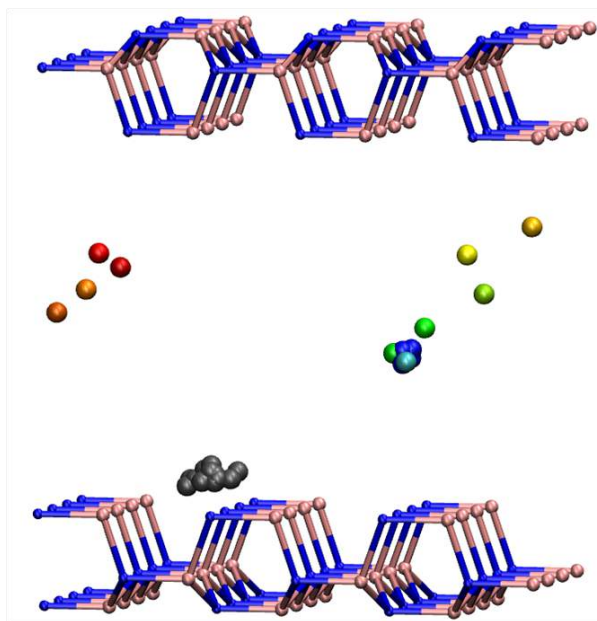


FIGURE 5.19 – Évolution de la position de deux carbones au cours de la trempe pour le système B. Les positions des atomes sont données tous les 300 K. Atome de carbone de surface : gris ; atome de carbone à cœur : de rouge (haute température) à bleu (basse température).

Le résultat majeur concerne le système B : la diffusion en surface est beaucoup plus faible au début de la trempe. Cela implique que parmi les carbones qui finissent leur course proche de la surface B ( $10\bar{1}0$ ), un grande partie était déjà emprisonnée dans cette zone à 6000 K. Au contraire pour les autres systèmes la diffusion  $D_s^\perp$  en surface est semblable à celle du carbone seul, alors que la diffusion à cœur est un peu plus élevée, certainement par un manque de convergence des résultats.

Ce résultat est confirmé par la figure 5.19. Sur cette image nous montrons l'évolution de la position de deux atomes au cours de la trempe pour le système B, le premier (sphères colorées) terminant sa trajectoire à cœur et le second (sphères grises) terminant lié chimiquement à un atome d'azote de surface. Le premier parcourt une grande partie de la zone carbone au cours de la trempe, commençant en haut à gauche et finissant au centre à droite du système. Le second lui passe toute la durée de la simulation proche de l'atome d'azote.

Les figures 5.20 et 5.21 regroupent les graphiques de l'évolution de la diffusion parallèlement à la surface ( $D_s^{\parallel}$ ) en fonction de la température pour les systèmes carbone|nitride d'aluminium et pour les systèmes carbone|alumine  $\alpha$  respectivement. Les observations, bien que moins tranchées, sont les mêmes que pour la diffusion perpendiculaire, à savoir que la courbe du groupe d'atome de surface du système B est la plus basse du graphique. Côté carbone|corindon les tracés sont quasi-identiques, que ce soit pour le carbone à cœur ou en surface, pour le système D ou le système E.

### 5.3.2 Apparition des plans de graphène

Une autre manière de visualiser l'apparition des plans de carbone pendant la trempe est de suivre l'évolution de la densité atomique dans la direction perpendiculaire à l'interface

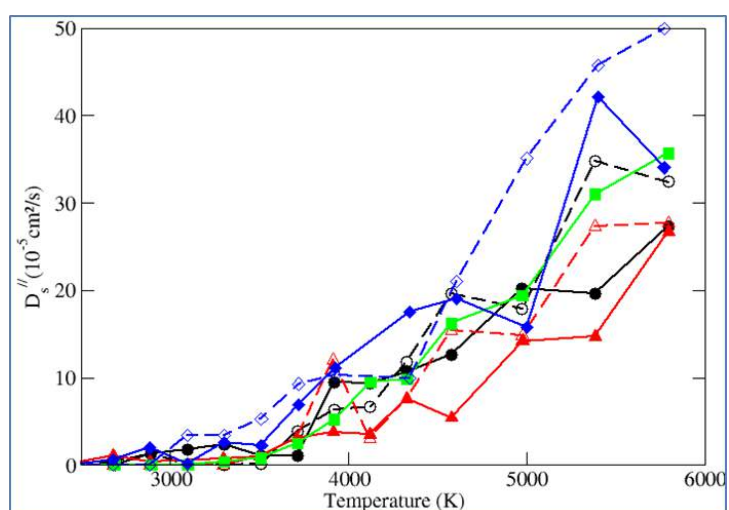


FIGURE 5.20 – Tracés des coefficients de diffusion du carbone parallèlement à la surface de nitrure d'aluminium en fonction de la température. A : cercles noirs, B : triangles rouges, C : losanges bleus, carbone seul : carrés verts ; trait plein : carbone de surface ; pointillés : carbone à cœur

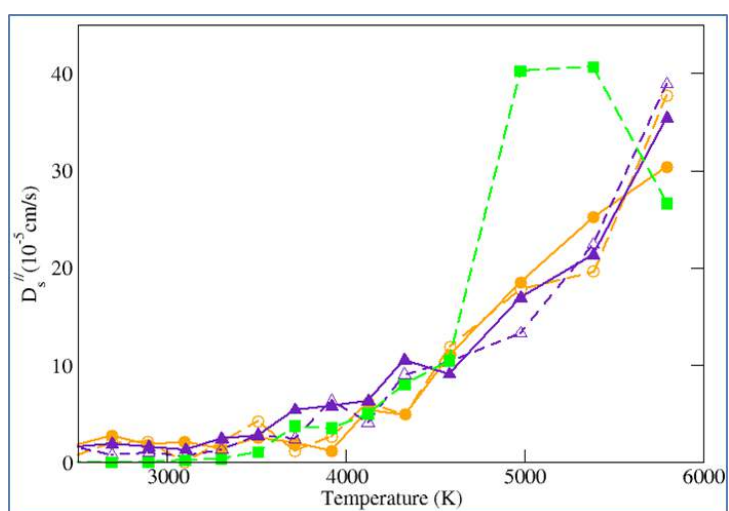


FIGURE 5.21 – Tracés des coefficients de diffusion du carbone parallèlement à la surface d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  en fonction de la température. D : cercles oranges, E : triangles indigos, carbone seul : carrés verts ; trait plein : carbone de surface ; pointillés : carbone à cœur

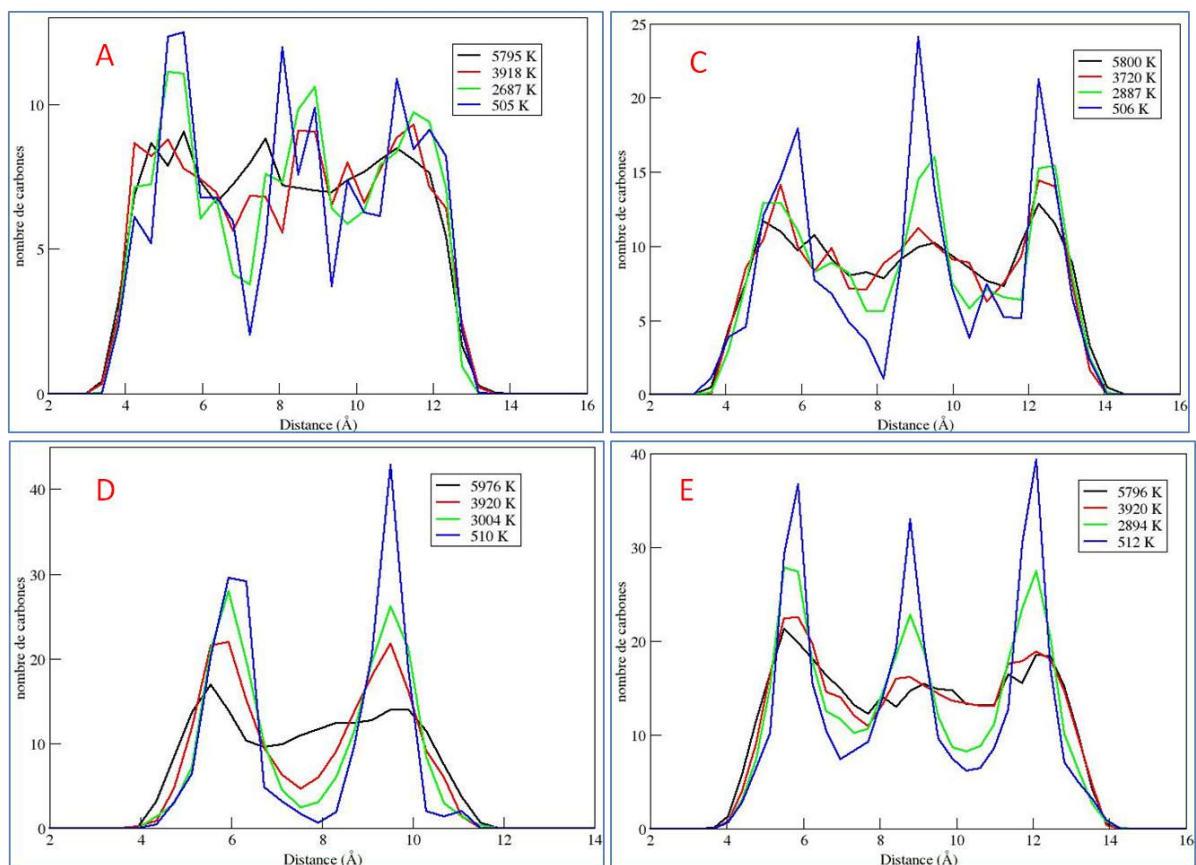


FIGURE 5.22 – Distribution du nombre de carbones dans la direction perpendiculaire à la surface pour les systèmes A, C, D et E à différentes températures

au cours de la trempe. La figure 5.22 contient les courbes de la distribution normalisée du nombre de carbone dans la direction perpendiculaire à la surface pour quatre systèmes (A, C, D et E) à différentes températures. Les blocs de temps et de température à partir desquels ces courbes sont obtenues sont les mêmes que ceux utilisés pour calculer les coefficients de diffusion.

Dans la zone de carbone, la densité pour le système A est assez homogène et ce pour une grande partie de la trempe. L'apparition de trois zones de densité élevée est visible sur la fin de la trempe mais les pics sont très mal définis. Au contraire pour les systèmes C, D et E dès les hautes températures des pics de densité apparaissent notamment pour les systèmes D et E. Une fois les basses températures atteintes les courbes forment des pics bien définis, distinguant nettement deux plans de carbone pour le système D et trois plans de carbones pour C et E. Pour le système D, cela est d'autant plus marqué que la distribution passe quasiment par zéro entre les deux plans de carbone.

Concernant l'apparition de ces différents plans de carbone, elle semble se produire de manière marquée dès 4000 K pour le système D, alors qu'elle arrive un peu plus tard pour C et E, vers 3000 K.

Nous avons ensuite trouvé intéressant d'évaluer et de comparer la distance inter-plan pour les systèmes C et E, qui contiennent trois plans de carbone après trempe. Sur la figure 5.23 la distribution d'atome est tracée pour ces deux systèmes et les courbes du système E



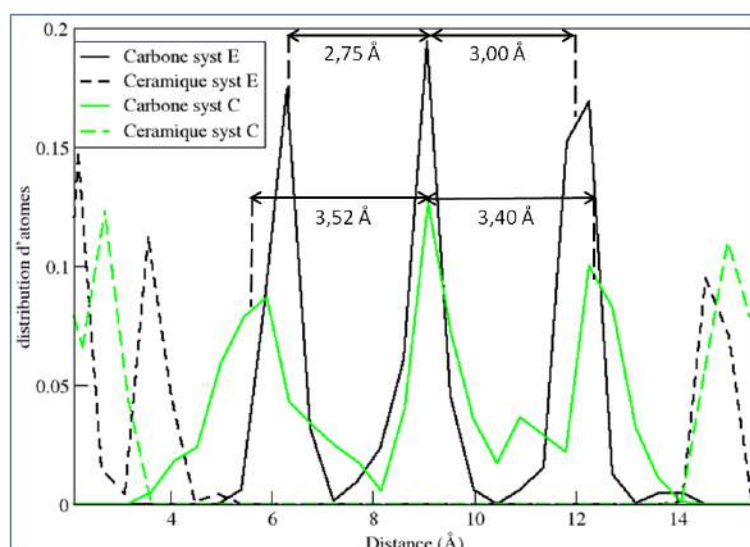


FIGURE 5.23 – Comparaison des écartements entre plans de carbone dans le cas des systèmes C et E

Système	distance plan C-C (Å)
C	3,52 et 3,40
D	2,95
E	2,75 et 3,00

TABEAU 5.5 – Distances inter-plans mesurées à partir du tracé de l'évolution de la densité dans la direction perpendiculaire à la surface

ont été déplacées de manière à ce que le sommet du pic central de carbone coïncide avec celui du système C. Les distances inter-plans sont ensuite mesurées (à la main) et indiquées sur le graphique. Dans les cas où les sommets des pics sont moins bien définis, la position des pics est obtenue par pondération.

Il est intéressant de noter que contrairement à la figure 5.22 les courbes sont obtenues à partir des trajectoires de relaxation à 300 K : la distribution passe ici par zéro entre deux plans de carbone pour le système E. Pour E les distances mesurées sont de 2,75 et 3,00 Å. Les plans de carbone sont très proches si on se réfère à la distance inter-plan de carbone dans le graphite (3,35 Å). Ce résultat recoupe en partie la position du pic de  $g_{Al-C}(r)$ . Le carbone a "préféré" comprimer ses plans de graphène plutôt que de se lier à la céramique. Dans le système C les distances entre plans de carbone sont de 3,52 et 3,40 Å, ce qui est typique d'un pyrocarbone [35].

Toujours sur la figure 5.23 la distribution de la première couche d'atome de céramique a été tracée. Elle permet à nouveau de distinguer l'impact de la surface sur le carbone : alors qu'il y a un léger recouvrement des courbes de la distribution du carbone et de la céramique pour le système C (les tracés se croisent), celui-ci est nul dans le cas de E, puisque la distribution du carbone atteint zéro bien avant la première couche de céramique et ce pour les deux interfaces du système. La distance de vide est de 0,5 et 0,9 Å. Pour le système D, il n'y a pas de recouvrement mais le domaine céramique débute à l'endroit où le domaine carbone s'arrête, ce qui est en accord avec l'analyse de la distribution des premiers voisins (cf figure

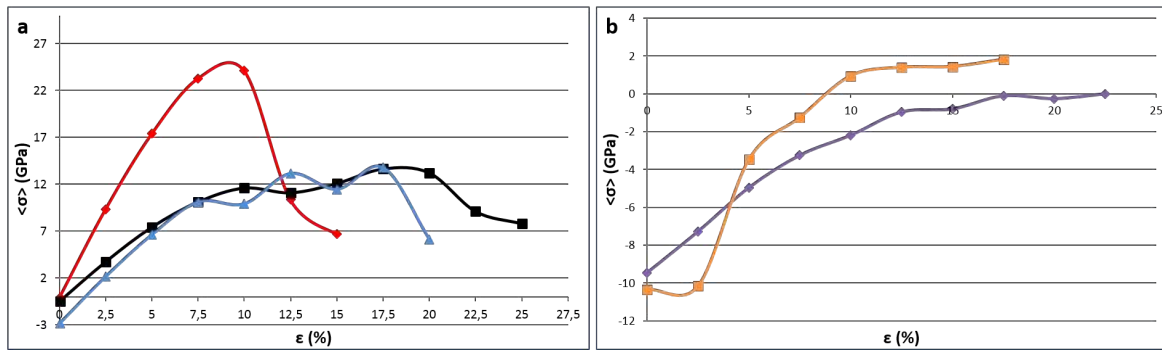


FIGURE 5.24 – Courbes de traction simulées pour les interfaces carbone|céramique ; (a) Interfaces AlN|C : A : carrés noirs, B : losanges rouges, C : triangles bleus (b) Interfaces Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>|C : D : carrés oranges, E : losanges indigos

5.4).

Le tableau 5.5 donne les distances mesurées entre les pics pour les systèmes C, E ainsi que D. Pour D la distance interplan C-C est très proche de celle du système E, c'est-à-dire significative d'un système comprimé. Comme cela a déjà été évoqué précédemment, ces résultats argumentent le fait que cette surface (030) du corindon est réticente à former toute liaison avec le carbone.

## 5.4 Simulation de traction

Les tests de simulation de traction uni-axiale sont réalisés sur tous les systèmes carbone|céramique dans la direction normale à la surface. Le tableau 5.6 récapitule les résultats obtenus de ces calculs et les compare à des valeurs de la littérature. Sur la figure 5.24 sont tracées les courbes contraintes déformations associées. Du fait des différents comportements observés, les systèmes carbone|AlN sont analysés séparément des systèmes carbone|corindon.

Pour les systèmes carbone|AlN, la première chose à remarquer est qu'ils débutent tous en légère compression ( $\sigma$  négatif) et particulièrement le système C. Les déformations à la rupture sont irréalistes si elles sont comparées au comportement expérimental du nitrure d'aluminium. Cependant il faut garder à l'esprit que les durées réelles simulées lors de ces calculs sont très faibles, tout comme les tailles des systèmes. Par exemple il est raisonnable de penser que le système B devrait facilement casser après le maximum de contrainte à  $\epsilon=10\%$  avec des simulations à contrainte constante plus longues.

Une fois de plus, le système B se distingue des deux autres. En effet son module de Young calculé de 350 GPa est beaucoup plus élevé que ceux de A et C (158 et 190 GPa respectivement). Il est proche du module obtenu pour l'AlN pur dans la direction (10 $\bar{1}$ 0) et beaucoup plus haut que le module du carbone isotrope (229 GPa). Une telle valeur, proche de celle d'AlN, semble indiquer un haut module pour le carbone dans la direction sollicitée. De leurs côtés A et C sont beaucoup moins rigides, avec un module de Young évalué à 158 et 190 GPa respectivement, ce qui est bien en dessous des valeurs pour la céramique seule. Le module est certainement du au carbone ou à l'interface. Que ce soit pour A, B ou C, le domaine d'élasticité ne dépasse pas 5%.



Système	$E_0$ (GPa)	Contrainte maximale (GPa)	Contrainte rupture (GPa)	Déformation à rupture (%)
A : (11 $\bar{2}$ 0)	158	13,6	7,8	25
B : (10 $\bar{1}$ 0)	350	24,1	6,7	15
C : (10 $\bar{1}$ 0)	190	16,8	6,1	20
Carbone pure	229	-	-	-
AlN seul direction (11 $\bar{2}$ 0)	345	-	-	-
AlN seul direction (10 $\bar{1}$ 0)	358	-	-	-
$C_{11}$ du graphite [60]	1060			
$C_{33}$ du graphite [60]	36			
AlN fritté poly-cristallin [61]	308,3			
$C_{11}$ d'AlN [62]	394			
D : (030)	-			
E : (030)	90	0	0	22,5
Carbone pure	246	-	-	-
$\alpha - Al_2O_3$ seul direction (030)	481	-	-	-
$Al_2O_3$ [63]	417			
$C_{11}$ d' $Al_2O_3$ [64]	498			

TABLEAU 5.6 – Paramètres calculés lors de la simulation de traction unidirectionnelle des différents systèmes, ainsi que des données de la littérature.

De manière générale le comportement mécanique simulé est en accord avec les différentes caractérisations structurales établies jusqu'ici. Le système B, dont le domaine carboné comprend de nombreuses liaisons avec la surface céramique et notamment des liaisons doubles, présente les meilleures propriétés en simulation de traction. Les systèmes A et C, dont les domaines de carbone sont identifiés comme un empilement de feuillets de graphène parallèles à la surface et avec un nombre de liaisons avec la céramique limité, ont des comportements médiocres similaires. Ces nano-composites sont même moins rigides que les constituants pris séparément.

La figure 5.25 expose des clichés à différents stades de la déformation, la localisation de la rupture est entourée en pointillés. Pour les systèmes A et C la rupture se situe plutôt à l'interface, c'est à dire que la majorité des liaisons carbone-céramique existantes cassent (seulement un ou deux atomes de céramique se détachent du bloc de nitrure d'aluminium), alors que pour le système B la rupture se produit avec le départ de la première couche d'atome de céramique, dont les atomes restent attachés au carbone.

Dans le système B, on peut supposer que la forte anisotropie du domaine de carbone lui confrère un comportement mécanique assez proche de celui d'un plan de graphite sollicité selon l'axe a. Le module de Young du carbone de B doit être proche de la constante élastique  $C_{11}$  du graphite ( $\sim 1060$  GPa) [60] et beaucoup plus élevée que celle du nitrure d'aluminium (expérimentalement  $C_{11}=394$  GPa [62] et par simulation  $E=358$  GPa). Au final, dans le système B le domaine céramique est la phase mécaniquement limitante ce qui explique un module de Young de 350 GPa et une rupture au niveau de la céramique : l'interface semble

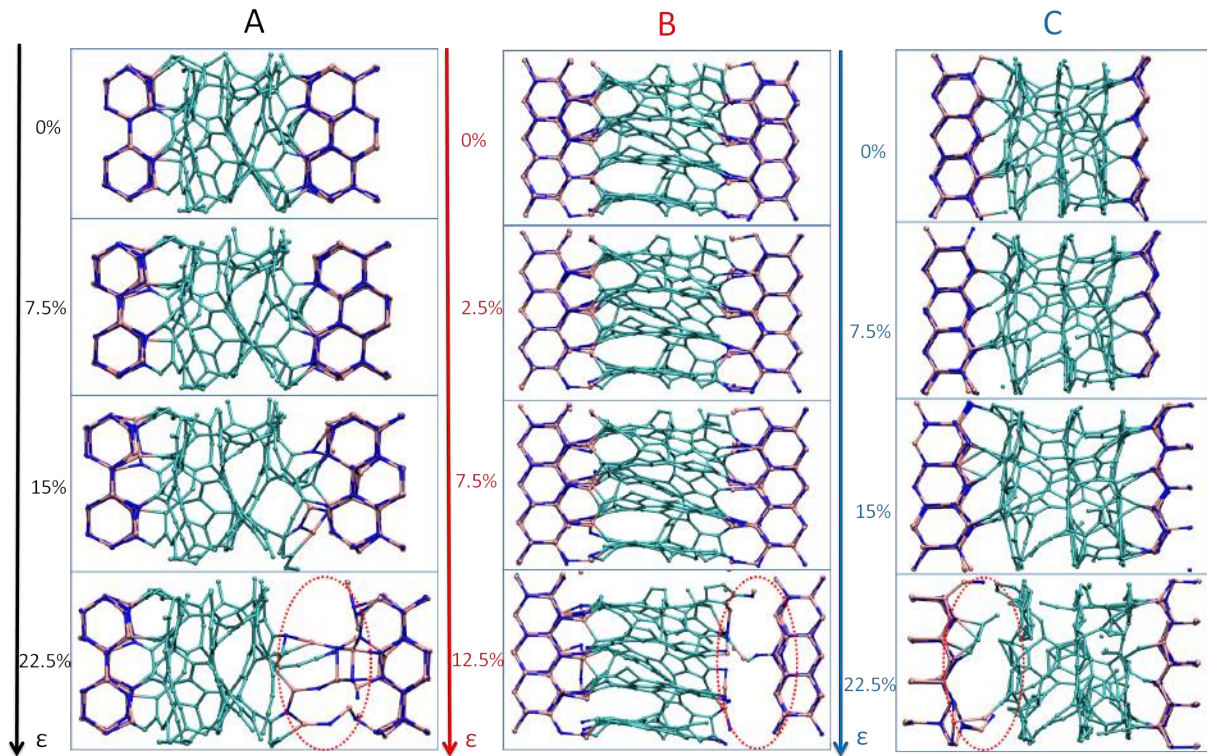


FIGURE 5.25 – Images des systèmes carbone|AlN à différents stades de la traction. La zone de rupture est encerclée en pointillés rouges.

plus forte que la céramique.

Pour les systèmes A et C le raisonnement est similaire. Ici les domaines de carbone sont intermédiaires entre un carbone isotrope et un carbone graphitique dont l'axe  $z$  serait normal aux surfaces de céramique. Le module de Young associé se situe donc entre celui simulé du carbone isotrope (229 GPa) et la constante élastique  $C_{33}$  du graphite (30 GPa [60]). Les points faibles de ces nanocomposites sont à la fois la phase carbone mais aussi l'interface puisque c'est la zone de rupture. Au final comme le carbone est la phase mécaniquement limitante, les modules de Young de A et C (158 et 190 GPa respectivement) sont inférieurs à ceux de la céramique pure. Comme la rupture est à l'interface, l'interface est plus faible que la constante élastique du graphite en  $z$ .

Pour les systèmes carbone|corindon, les courbes de tractions sont moins propres que dans le cas de l'AlN. Les systèmes D, E et aussi le système corindon seul sont dès le départ en forte compression (de l'ordre de -10 GPa), ce qui est en accord avec les faibles distances interplans de carbone relevées précédemment. La linéarité en début de déformation ne s'observe que pour le système E et le module d'Young qui en découle est très faible (90 GPa). L'observation de l'évolution des positions atomiques au cours de la traction (figure 5.26) révèle qu'il se produit simplement un écartement des distances interplans de graphène et plan de graphène-céramique. Il n'est pas possible de parler de rupture du nano-composite, ce qui semble logique étant donné le peu de liaisons carbone-céramique identifiées jusqu'ici.

Le comportement en traction des systèmes D et E est en adéquation avec l'analyse faite

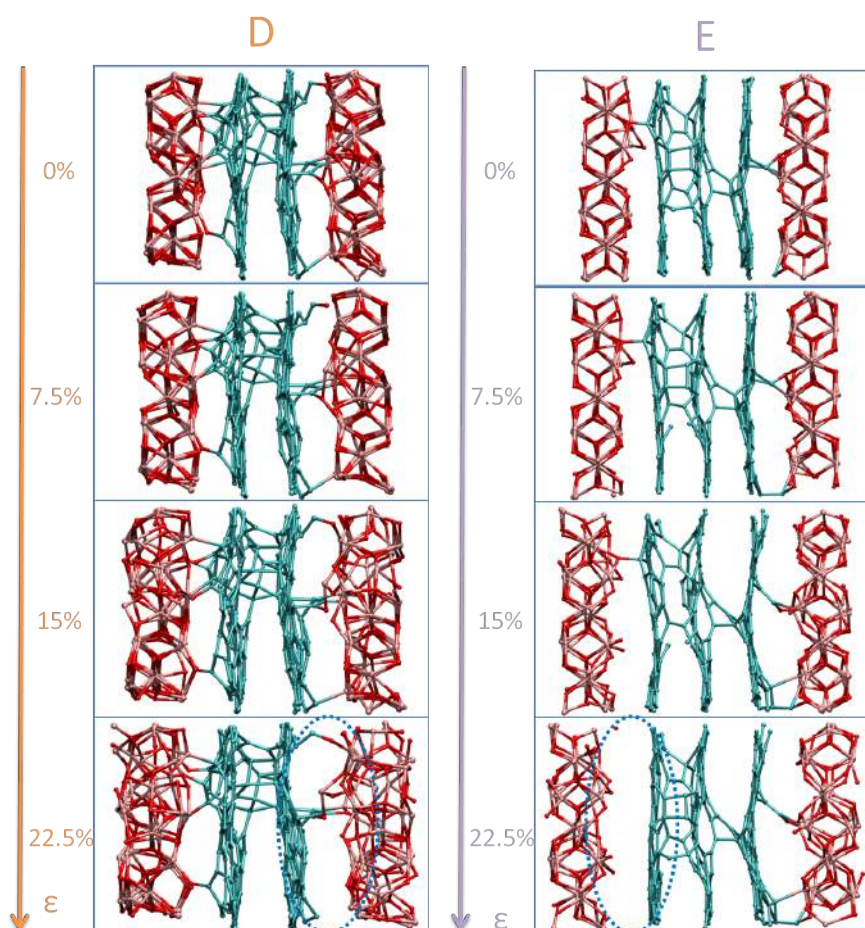


FIGURE 5.26 – Images des systèmes carbone|corindon à différents stades de la traction. La zone de rupture est encerclée en pointillés bleus.

de la formation de ces interfaces : l'organisation du carbone s'est déroulée avec une absence quasi-totale d'interactions avec l'alumine, aboutissant à des interfaces faibles, dont les propriétés structurales et mécaniques ont pour conséquence des matériaux dégradés.



# Conclusion de la première partie

Dans cette première partie nous avons pu mener à bout l'étude par simulation en dynamique moléculaire *ab initio* de cinq interfaces carbone|céramique en utilisant le formalisme du code CPMD. Le travail effectué tout au long des différentes étapes a permis l'identification des verrous techniques et des limitations calculatoires propres à cette approche.

Les tests préliminaires ont entre autre apporté plusieurs résultats sur la manière d'aborder la problématique générale : les paramètres mènent à une simulation correcte voire bonne de l'alumine ou du nitrure d'aluminium. Un protocole de trempe a aussi été validé grâce à deux essais sur deux systèmes de carbone pur. Nous avons dû nous limiter à des systèmes de quelques centaines d'atomes et à une vitesse de trempe de l'ordre de  $10^{16}$  K/s. Une cohérence globale est observée entre les caractéristiques des systèmes purs simulés et les données expérimentales correspondantes.

Le tableau 5.7 synthétise les résultats obtenus pour les cinq interfaces carbone|céramiques étudiées. Les systèmes A, B et C ont été obtenues en partant des surfaces  $(11\bar{2}0)$ ,  $(10\bar{1}0)$  et  $(10\bar{1}0)$  du nitrure d'aluminium respectivement, tandis que les systèmes D et E sont tous les deux issus d'une surface  $(030)$  du corindon.

L'analyse du déroulement de la trempe ainsi que des interfaces formées révèle plusieurs points communs. Pour tous les systèmes les domaines de carbone obtenus présentent des propriétés structurales propres à du pyrocarbone. La mobilité du carbone indique qu'à 3000 K la solidification est effective. Enfin d'un point de vue énergétique chaque interface formée est plus stable que la surface céramique seule. Cependant l'organisation du carbone et le comportement des interfaces formées se distinguent d'un système à l'autre.

Le système B se démarque puisque le domaine de carbone formé s'organise en feuillets de graphène perpendiculaires à la surface. Cette spécificité est imputée à la réactivité de la surface qui a la plus forte densité de liaisons pendantes parmi les systèmes étudiés. De plus l'espacement des atomes de surface semble comparable avec la formation de plans de graphène perpendiculairement à la surface. Cela impacte les différents stades de la trempe, que ce soit au niveau de la diffusion, de l'organisation des plans de carbone ou sur le type de liaisons formées. Les nombreuses liaisons carbone-céramique ainsi formées sont le signe de surfaces très favorables à la formation d'interfaces et se traduisent directement par de bonnes propriétés en simulation de traction uni-axiale.

Les systèmes A et C forment un deuxième groupe pour lequel l'orientation des feuillets de graphène formés est plutôt parallèle à la surface, mais qui ont plusieurs liaisons carbone-céramique. Ici l'interface est la zone mécaniquement fragile puisque la rupture y a lieu et le module de Young simulé est intermédiaire entre celui d'un graphite sollicité dans la direction *c* et un carbone amorphe.

Enfin les systèmes D et E, qui sont ceux contenant de l'alumine, présentent les interfaces les plus faibles. En effet non seulement les feuillets de graphène formés dans ces systèmes sont très bien définis parallèlement à la surface, mais de plus un nombre très faible de liaisons carbone-céramique s'est formé au cours de la trempe. Ces observations indiquent clairement la réticence du carbone à interagir avec cette surface. La conséquence directe est un mauvais comportement en simulation de traction uni-axiale, la rupture se produit à l'interface et correspond à un écartement progressif des deux phases.

Système	A		B		C		D		E
Liaisons carbone-céramique	quelques liaisons simples	quelques liaisons simples	beaucoup de liaisons simples et doubles	quelques liaisons simples	peu de liaisons simples et doubles	peu de liaisons simples	peu de liaisons simples		
Organisation du carbone	// à la surface	// à la surface	⊥ à la surface, plans de graphène bien définis	// à la surface	// à la surface, plans de graphène bien définis	// à la surface, plans de graphène bien définis	// à la surface, plans de graphène bien définis		
Comportement en traction uni-axiale	moyen	moyen	bon	moyen	mauvais	mauvais	mauvais		
zone de rupture	interface	interface	1 <sup>ère</sup> couche d'atomes de la céramique	interface	interface	interface	interface		

TABLEAU 5.7 – Synthèse des résultats obtenus pour les différents systèmes

Nous avons ainsi mis en évidence par cette étude l'impact que peut avoir le type de surface céramique sur l'organisation d'un domaine carbone avec lequel il est en contact. L'affinité qu'a le carbone à former une interface avec une surface céramique joue directement sur les propriétés du nano-composite formé. Cependant la très faible taille ( $\sim 1$  nm) des systèmes simulés limite fortement tout rapprochement entre nos simulations et l'expérience.

La poursuite de ces travaux pourrait être conduite de différentes manières. Une possibilité serait de se concentrer sur l'état des lieux des faces cristallines les plus rencontrées dans les données expérimentales et de simuler spécifiquement des systèmes à partir de ces surfaces. Le contournement des difficultés liées à la neutralité des surfaces ainsi que de celles qui nous limitent aux surfaces qui se développent selon un plan dans la base orthonormale faciliterait cette approche.

Une autre manière de poursuivre l'étude serait d'étendre cette méthodologie à d'autres céramiques (carbures, nitrures, oxydes) qui sont aussi utilisées dans les composites C/C.

Une dernière voie serait de se pencher sur le paramétrage poussé du protocole de simulation employé. Les optimisations envisageables passent par l'étude de l'influence de l'épaisseur de céramique, de l'épaisseur de carbone (et donc du nombre d'atomes de carbone), de la vitesse de trempe ou encore du pas de déformation utilisé lors de la simulation de traction uni-axiale, sur la structure et les propriétés des nanocomposites formés. Ces différents points nécessitent de fortes ressources informatiques et dépendent donc en partie du progrès des performances des serveurs de calculs à disposition.







## **Deuxième partie**

### **Etude expérimentale : introduction de nanoparticules de céramique dans les composites carbone-carbone**



# Chapitre 6

## Bibliographie

Le premier chapitre a montré que les composites C/C présentent des propriétés mécaniques, une conductivité thermique ou des propriétés chimiques très avantageuses. Rapporté à sa densité, ces propriétés en font un matériau de choix pour certaines applications.

Cependant, leur principale faiblesse réside dans leur dégradation par oxydation, qui intervient dès 400°C lorsque des espèces oxydantes sont disponibles. L'attaque du carbone sous air se produit préférentiellement à l'interface fibre-matrice, dont les caractéristiques, comme cela a été expliqué, impactent directement l'évolution de l'endommagement du matériau, puis se propage dans tout le composite. En conséquence une perte de masse par oxydation de seulement 10% engendre une chute de 30 et 50% respectivement du module de Young et de la contrainte en flexion [69]. Apporter des solutions pour limiter la dégradation par oxydation est crucial pour le développement du matériau.

Une voie développée pour améliorer les propriétés des composites C/C a été de diminuer les phénomènes d'oxydation en introduisant des composés réfractaires au sein de la matrice et/ou à l'interface fibre|matrice [2, 3, 22]. La famille la plus adaptée à ce besoin est celle des céramiques, son utilisation existe déjà dans plusieurs études. Ce chapitre est consacré à la présentation de certains travaux dans lesquels des céramiques ont été réparties dans le composite C/C mais aussi à mettre en avant les améliorations des propriétés qui en ont découlé. Un accent particulier sera porté sur les études ayant introduit des phases sous formes de nano-structures.

### 6.1 Modification des propriétés des composites C/C par l'introduction de céramiques nanométriques

Plusieurs études se sont succédées au LCTS pour explorer l'impact de l'introduction de céramiques dans les composites C/C sur les propriétés microscopiques et macroscopiques de ceux-ci. Les espèces  $\text{SiO}_2$  [22],  $\text{SiC}$  [22],  $\text{ZrO}_2$  [3, 22],  $\text{TiO}_2$  [2],  $\text{TiN}$  [2],  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [2] et  $\text{AlN}$  [2] ont été introduites dans la préforme fibreuse I0 ou à différents stades de densification. L'introduction de ces céramiques était réalisée à l'aide de l'imprégnation de suspensions colloïdales [22] ou de sol-gel [2, 3, 22]. Plusieurs morphologies et tailles de grains des céramiques ont été ainsi obtenues : des particules microniques (1-10  $\mu\text{m}$ ) ou submicroniques réparties de manière plus ou moins homogène (Figure 6.1), des grains sphériques de  $\text{ZrO}_2$  de quelques dizaines de nanomètres de diamètre [3].

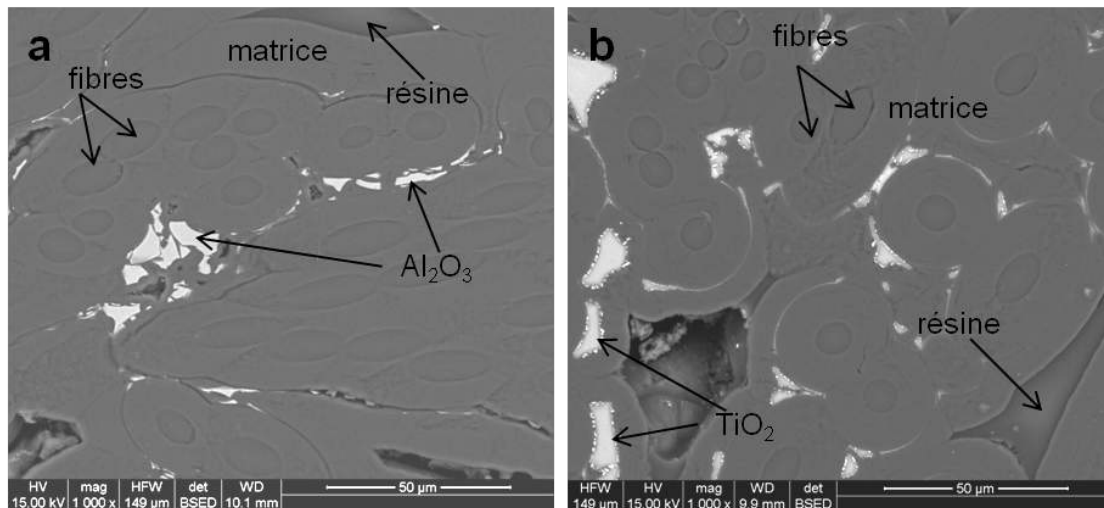


FIGURE 6.1 – Images en microscopie électronique à balayage par détection d'électrons rétro-diffusés (BSED) de la morphologie de dépôts de céramiques introduites par voie sol gel dans un composite C/C [2] (a) Morphologie de dépôts de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (b) Morphologie de dépôt de  $\text{TiO}_2$

L'introduction de quelques pour-cents en masse de ces espèces suffit à impacter les propriétés du composite final. La remarque générale est que pour les céramiques introduites (à part  $\text{TiO}_2$ ), la tenue à l'oxydation du matériaux est augmentée. Les dépôts réduisent les zones d'attaques des espèces oxydantes.

En ce qui concerne les propriétés mécaniques, celles-ci demeurent au moins équivalentes au composite C/C de référence. Cependant quelques modifications sont relevées.

Lorsque la céramique est introduite à l'état I0 de la préforme (directement sur les fibres), la contrainte de cisaillement interfaciale des fibres augmente de deux à trois fois dans certains cas au détriment d'une rupture généralement prématurée en traction [22]. La modification de cette propriété est une traduction directe de la modulation de la force de la liaison fibre-interface. La rupture prématurée est due à la création de défauts sur les fibres par la présence des particules de céramique.

Lorsque l'introduction se produit au stade I1, la déformation à rupture augmente dans le cas de  $\text{ZrO}_2$  [3] alors que ce sont la contrainte de rupture en traction (+17 %) et la contrainte en compression (+30%) qui augmentent dans le cas de  $\text{TiO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  respectivement (figure 6.2 (a) et 6.2 (b)). Par contre, dans ces études la création de zones fragiles est observée aux interfaces fibres/matrices ou I1/I2 du fait de la présence des céramiques.

Les études portant sur l'introduction de céramiques dans les composites C/C sont nombreuses. En plus des procédés précédemment cités (sol-gel, suspension colloïdale) des méthodes par voie gazeuse ont aussi été utilisées. Une importante variété de céramiques a déjà été testée, parmi lesquelles entre autres le nitrure de bore [71], ou plus récemment le carbure d'hafnium [72]. Systématiquement, une amélioration des propriétés mécaniques, d'ablation, tribologiques ou thermiques est attendue puis observée.

Des travaux se sont en particulier intéressés à la maîtrise de la taille des objets céramiques introduits, allant le plus possible vers des entités de taille nanométrique. En effet

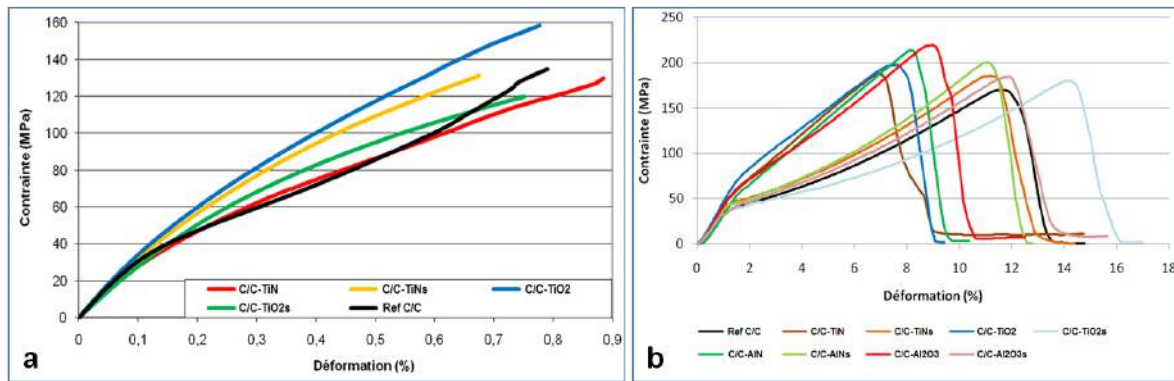


FIGURE 6.2 – Influence de phases céramiques sur certaines propriétés de composites C/C [2]  
 (a) Courbes contraintes/déformation en traction pour des matériaux composites C/C contenant des phases à base de titane (b) Courbes contraintes/déformation en compression pour des matériaux composites C/C contenant des phases à base d'aluminium et de titane

il s'est avéré que lorsqu'au moins une des dimensions d'un des composants du matériau se rapproche de la taille nanométrique les propriétés macroscopiques obtenues sur des pièces massives devenaient fortement différentes [73–78]. C'est ce dont il va être question dans les prochains paragraphes.

La technique la plus simple pour introduire des entités de taille nanométrique a d'abord consisté à modifier des procédés de type imprégnation. La modification des conditions de synthèse de sol-gels et de suspensions colloïdales (pH, vitesse d'hydrolyse, ajout d'agents surfactants...) permet de réguler la taille des particules de dépôts. Ainsi les travaux de Centeno *et al* [73] se sont penchés sur l'introduction de 10% massique de nanoparticules de TiC (130 nm) dans un composite C/C. Il s'est avéré qu'un tel ajout catalyse la graphitisation du carbone de la matrice, puisque la présence de ces nano-particules entraîne une forte hausse du degré d'organisation du carbone matriciel. En conséquence, la conductivité thermique du matériau est améliorée comme cela est visible sur la courbe de la figure 6.3.

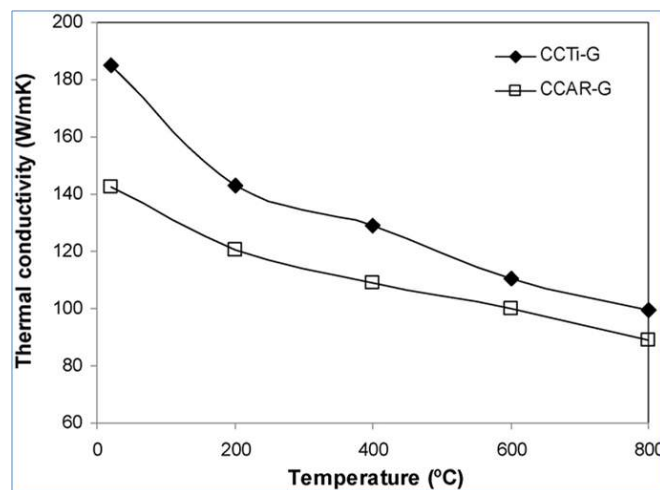


FIGURE 6.3 – Evolution de la conductivité thermique d'un composite C/C avec (CCTi-G) et sans (CCAR-G) nanoparticules de TiC dans la matrice [73]

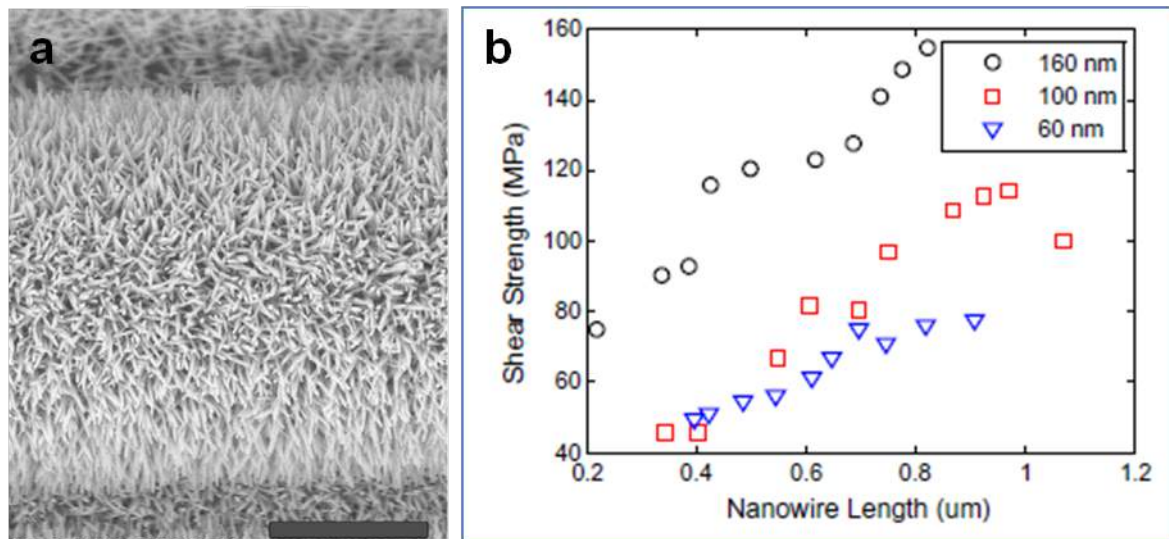


FIGURE 6.4 – Résultat de dépôts de nanofibres de ZnO sur fibres de carbone [75] (a) illustration en MEB du dépôt sur fibre. La barre d'échelle fait 3  $\mu\text{m}$  (b) Évolution de la contrainte de cisaillement à l'interface pour une fibre de carbone entouré d'un dépôt de nano-fibres de ZnO en fonction du rayon et du diamètre moyen des nano-fibres déposées par voie liquide

Dans un autre cas ce sont des nano-particules de silice ( $\text{SiO}_2$ ) de 20 nm en faible proportion (1 à 5% volumique) qui sont ajoutées à un composite résine époxy/fibres de carbone [74]. L'effet principal étudié est la diminution du coefficient de friction et d'usure du matériau, associé à une réduction du film de troisième corps. Ces performances sont d'autant plus intéressantes qu'elles sont stables face à de fortes contraintes.

En parallèle d'autres chercheurs ont développé la synthèse de dépôts nano-structurés de types nano-fibre ou nano-fil sur des substrats de fibres de carbone. Une telle morphologie développe une surface spécifique beaucoup plus importante qu'un dépôt simple en couches et agrandit donc fortement la zone de l'interface fibre|matrice. On s'attend à ce que cette modification entraîne une amélioration des propriétés mécaniques et thermiques liées à l'interface. Ce phénomène est d'autant plus amplifié lorsque l'orientation des nanostructures est uniforme et radiale vis à vis des fibres, comme cela a pu être réalisé dans certains travaux.

Quelques études méritent d'être précisées. Les travaux de Galan *et al* [75] portent sur la synthèse par voie liquide de nano-fibres de ZnO sur fibres de carbone. Ces structures ont, en fonction des paramètres d'élaboration, des diamètres et des longueurs compris entre 50 et 200 nm et 1 et 4  $\mu\text{m}$  respectivement (figure 6.4 (a)). Les auteurs se sont assurés de ne pas avoir dégradé les propriétés en traction des fibres, puis ont effectué des mesures de contraintes de cisaillement des différentes fibres. La figure 6.4 (b) présente ces mesures en fonctions de la taille moyenne des nano-fibres déposées. La valeur est d'autant plus élevée que le rayon et le diamètre moyen des nano-fibres de ZnO sont grands. En comparaison à la référence, la contrainte de cisaillement est doublée.

Dans l'étude de Hejun *et al* [76] un revêtement de nano-fibres de SiC densifié par une matrice SiC est déposé sur un composite C/C. Les nanostructures de SiC, déposées par le

procédé CVD, font quelques dizaines de nanomètres de diamètre et atteignent jusqu'à plusieurs centaines de micromètres de longueur.

Le comportement en friction du matériau formé est étudié entre 25 et 800°C et les résultats montrent que le coefficient d'usure est réduit, particulièrement à haute température, par rapport à un matériau à revêtement classique de même nature. Les auteurs suggèrent que les nano-fibres introduites absorbent une grande part de l'énergie propre à la réalisation des phénomènes de friction (rupture adhésive, rupture cohésive, arrachements, délaminage...) ce qui expliquerait les améliorations observées.

L'introduction de céramiques sous forme de nano-fibres peut aussi influencer l'étape de densification du composite. En effet le dépôt augmente fortement la surface spécifique de la fibre et donc de la préforme. Dans la mesure où la densité de nano-fibre n'est pas trop importante pour limiter le déplacement des espèces réactives gazeuses dans le volume de la préforme fibreuse, les surfaces de nano-fibres sont des lieux supplémentaires de réaction du craquage du précurseur de la matrice. Une diminution du nombre de cycles de densification ainsi que de la porosité est alors attendue. Ainsi Zhao *et al* [77] ont obtenu à partir d'un composite C/SiC contenant des nanofibres une densité de 2 g/cm<sup>3</sup> en 3 cycles de CVI alors que 8 cycles sont nécessaires pour un composite C/SiC classique.

Ce type d'amélioration a aussi été observé lors d'une précédente étude portant sur l'introduction de nano-fibres de carbone dans un composite C/C élaboré par voie gazeuse [78].

Nous avons donc pu voir que l'introduction de céramiques dans les composites carbone/carbone, notamment sous forme de nano-particules, peut améliorer la résistance à l'oxydation, les propriétés mécaniques voire même la densification des matériaux. L'intérêt de poursuivre les recherches dans ce domaine est justifié. La suite de ce chapitre traite donc des principales techniques existantes dans la littérature pour synthétiser des phases céramiques sous forme de nanostructures. Une fois celles-ci identifiées, le choix d'une technique doit être fait : celle-ci doit être adaptée pour que la céramique puisse être produite au sein d'un composite C/C et la céramique en question doit faire partie des céramiques ciblées (AlN, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>...).

## **6.2 Description des procédés de synthèse de céramiques sous forme de nano-structures**

Une nano-structure est définie comme une entité dont au moins une des dimensions est de l'ordre du nanomètre. Le cas le plus simple correspond aux nanoparticules, de géométrie proche de celle d'une sphère et dont les trois dimensions sont nanométriques. Ensuite viennent les nano-fibres, nano-bâtons et nano-tubes, dont deux dimensions sont nanométriques mais pour lesquelles la longueur peut parfois atteindre la centaine de micromètres. Enfin vient le cas où une seule dimension est de l'ordre du nanomètre, ce qui entraîne des possibilités variées de structures nommées de manière descriptive : "nano-murs", "nano-oursins" [79], "nano-arbres" [80].

Dans cette sous partie les différentes voies de synthèses de céramiques sous forme de nano-structures existantes sont présentées avec leurs avantages et leurs défauts. Un choix



de méthode est ensuite fait en fonction des particularités de notre étude.

### 6.2.1 Les différentes méthodes d'élaboration de nanostructures céramiques

Un grand nombre de méthodes existe pour synthétiser des nano-structures. Le choix d'un procédé dépend à la fois de la céramique souhaitée, de la morphologie recherchée et de l'application dans laquelle elle sera employée.

#### 6.2.1.1 La voie gazeuse

Cette technique implique généralement de travailler à moyenne voire haute température (500 à 1000°C), car elle est basée sur le principe de la dégradation du précurseur en phase gazeuse. Bien qu'ayant un coût énergétique élevé, les céramiques formées par cette voie présente une bonne pureté chimique et les vitesses de croissances atteignent plusieurs dizaines de micromètres par heure. Le dépôt chimique par voie gazeuse (CVD) consiste à envoyer dans une enceinte sous faible pression des précurseurs gazeux qui au contact d'un substrat et sous l'effet de la température se transforment par réaction chimique, parfois avec l'aide d'un catalyseur métallique. Les réactifs gazeux sont obtenus soit à partir de précurseurs liquides, soit par évaporation de poudres mises dans le four à proximité de la zone de croissance.

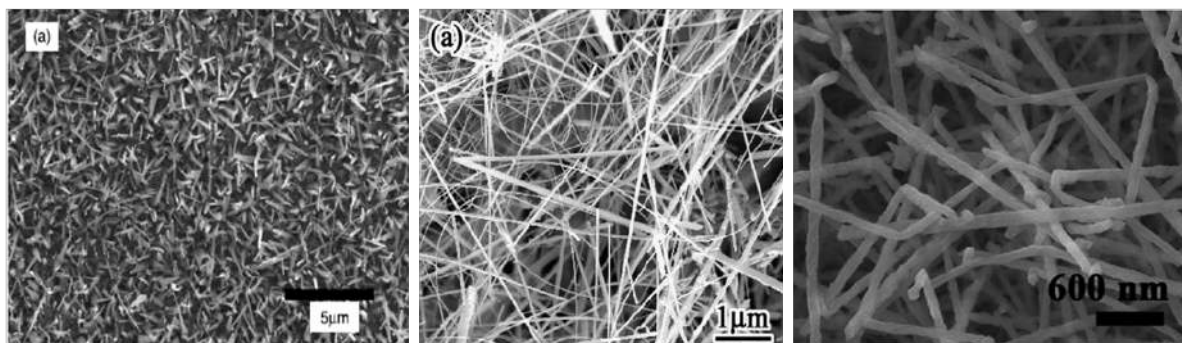


FIGURE 6.5 – Images MEB de nanofibres obtenues par voie gazeuse : à gauche  $\text{TiO}_2$  [81], au milieu  $\text{AlN}$  [82], à droite  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [83]

Plusieurs types de céramiques peuvent être obtenus. La figure 6.5 montre par exemple des nanofibres de  $\text{TiO}_2$  [81], d' $\text{AlN}$  [82] et d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  [83] synthétisées par voie gazeuse. Les dimensions de ces objets sont de plusieurs dizaines de nanomètres pour le diamètre et les longueurs vont de quelques micromètres à quelques centaines de micromètres. D'autres exemples de céramiques élaborées pour ce type de conditions existent dans la littérature ( $\text{SiC}$  [84],  $\text{GaN}$  [85]...).

#### 6.2.1.2 Par ablation laser

Comme son nom l'indique cette méthode consiste à pointer un laser sur un matériau source dans une enceinte à faible pression et à récolter sur une cible froide la phase vapeur formée par ablation de la source. Les températures atteintes par la cible ou la source sont de

l'ordre de 900 à 1100°C. En plus d'une grande pureté du produit formé, la vitesse de croissance de l'ablation laser est rapide (10-80  $\mu\text{m/h}$ ) [86] et des composés complexes peuvent être synthétisés (exemple :  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  [87]).

#### 6.2.1.3 Par électrospinning

Le montage d'électrospinning est constitué d'une seringue, dans laquelle se trouve un précurseur, ainsi que d'une plaque de collecte métallique placée à quelques centimètres de l'extrémité de la seringue. Un générateur impose un courant sous forte tension à la seringue, ce qui permet de réaliser des nanofibres à partir du précurseur. La vitesse d'écoulement dans la seringue ainsi que le voltage permettent de contrôler les caractéristiques des nano-fibres. Cette voie peut être réalisée avec un nombre conséquent de compositions chimiques et l'appareillage utilisé ainsi que le précurseur permettent d'obtenir dans certains cas des hétéro-structures hiérarchiques.

En illustration les travaux de Zhang [88] rendent compte de la synthèse de nano-fibres d'alumine organisées en une superposition de nano-feuillets légèrement décalées d'une couche à l'autre (figure 6.6).

#### 6.2.1.4 Par voie liquide

La synthèse de nano-structures par voie liquide consiste à placer un ou plusieurs réactifs en solution et à déclencher le mécanisme réactionnel par un ou plusieurs initiateurs : la température, l'agitation mécanique, l'agitation par ultrasons, l'agitation par micro-ondes.... Trois procédés spécifiques sont détaillés ci-dessous.

**6.2.1.4.1 La synthèse par liquides ioniques** Les liquides ioniques sont de plus en plus utilisés en tant que substituts aux solvants organiques au cours de réactions chimiques. Ils sont constitués uniquement d'anions et de cations. Ils sont de très bons solvants de composés organiques et présentent de faibles pressions de vapeur, ce qui en font de bons candidats pour des réactions de synthèse ou de catalyse. Ils sont en particulier utilisés pour l'élaboration de nano-fibres d'oxyde, comme par exemple dans les travaux de Dong *et al* [89], portant sur les nano-fibres de zircone (figure 6.6).

**6.2.1.4.2 La synthèse par voie sono-chimique** Cette méthode est réalisée à température ambiante et s'appuie sur l'utilisation d'un bain à ultrasons. Le principe consiste à tirer partie des conditions extrêmes de pression et de température rencontrées très localement lors de la formation de micro-cavités produites par les ultrasons [91].

En effet les ondes sonores abaissent localement la pression hydrostatique à une valeur inférieure à la tension de vapeur du liquide pour une température considérée, ce qui se traduit par la formation de bulles de vapeur. Sous l'effet de la pression acoustique, la bulle subit, proportionnellement à sa taille de fortes phases alternées de compression et dépression. La concentration de ces contraintes entraîne donc très localement des températures de l'ordre de 4000°C et une pression de plusieurs centaines de bars [91]. Par ce procédé des nano-fibres

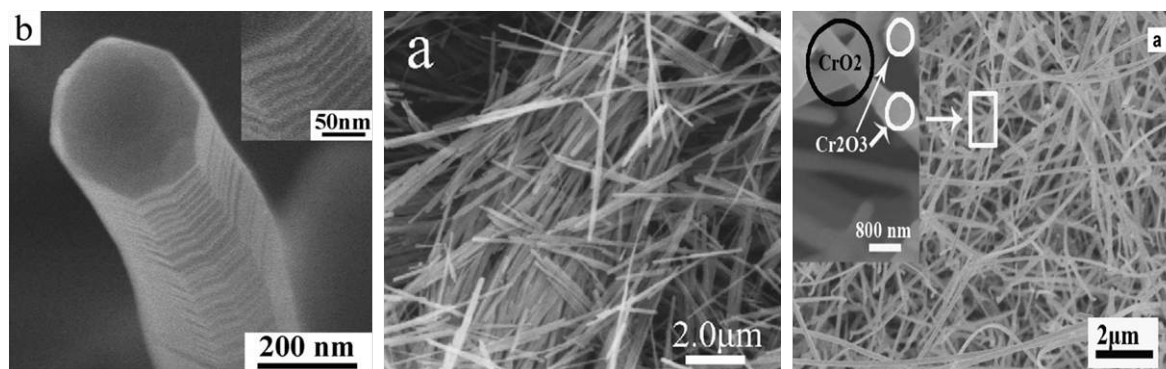


FIGURE 6.6 – Images MEB de nanostructures d'alumine obtenues par électrospinning à partir de sol gel à gauche [88], de nanofibres de zircone obtenues via un liquide ionique au centre [89] et de nanofibres de  $\text{CrO}_2$  synthétisées par réaction sonochimique à droite [90]

de dioxyde de chrome ont été obtenues [90] avec une longueur de l'ordre de  $30\ \mu\text{m}$  pour un diamètre situé entre 100 et 200 nm (figure 6.6).

**6.2.1.4.3 La croissance chimique en phase aqueuse** Élaborées dans des autoclaves ou bombes chimiques, les nanostructures sont obtenues à partir d'un mélange de sels métalliques et parfois d'agents surfactants dissous dans une solution aqueuse portée à des températures comprises entre 90 et  $250^\circ\text{C}$ . Le pH initial lors de la mise en route du procédé est important pour la morphologie des espèces cristallisées. Ainsi des acides ou des bases selon les cas sont fréquemment utilisés. Par exemple, Chen *et al* [92] obtiennent des nano-fibres de bohémite lorsque le pH de départ est de 5 alors que des nano-plans sont obtenues pour un pH de 10 (figure 6.7).

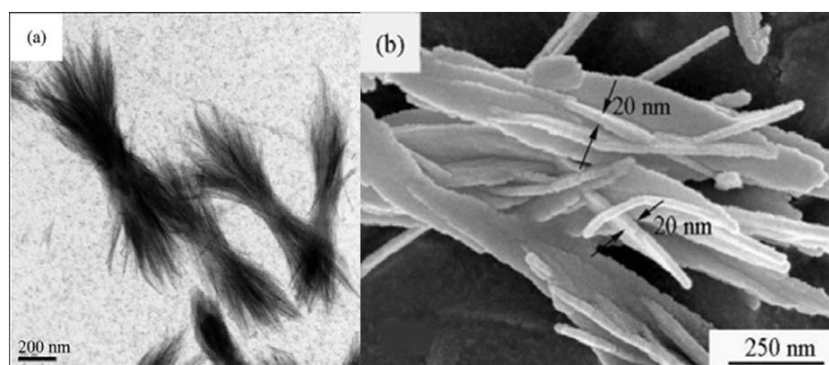


FIGURE 6.7 – Images MEB en électrons secondaires de nanofibres de bohémite synthétisées par croissance chimique en voie aqueuse à différents pH initiaux : (a)  $\text{pH}_i=5$ , (b)  $\text{pH}_i=10$

## 6.2.2 Choix d'une voie de synthèse

Tout au long des paragraphes précédents, un état de l'art des méthodes existantes pour élaborer des nano-structures a été établi. Le choix de la méthode pour cette étude est essen-

tiellement lié au support sur lequel la synthèse de nanostructures céramiques est mise au point, à savoir une préforme tridimensionnelle de fibres de carbone. Le moyen sélectionné doit permettre d'introduire au sein de toute la préforme les nano-structures, ce qui élimine d'entrée les méthodes d'électrospinning, d'ablation laser, ou encore de voie liquide ionique du fait de la forte viscosité de ces produits qui empêche l'imprégnation d'une préforme.

La voie gazeuse présente plusieurs inconvénients pour son application aux préformes C/C. La formation de précurseurs à partir de poudres se fait systématiquement dans un environnement oxydant à forte température dans le cas de synthèse de nano-structures à base d'aluminium ou de zirconium, ce qui n'est pas envisageable pour des préformes de carbone. L'utilisation de précurseurs organiques liquides à base d'aluminium sous basse pression reste marginale du fait de l'inexistence de ce type de produit sur le marché. Enfin le dépôt de céramique par infiltration chimique en phase gazeuse (CVI) dans des préformes nécessite souvent une étude paramétrique complète pour surmonter des problèmes d'homogénéité des dépôts entre le cœur et le bord de la préforme, en particulier des gradients d'épaisseur.

La méthode de croissance chimique par voie aqueuse présente plusieurs avantages :

- Les conditions de synthèse sont peu contraignantes (faible température) ce qui est propice à une production en grande quantité à faible coût .
- La pureté chimique des produits est satisfaisante et les résidus des réactions sont peu polluants comparativement à d'autres voies liquides.
- Une grande variété d'oxydes peut être synthétisée par cette voie.

Il est à noter qu'une simple modification du milieu de synthèse permet d'obtenir une grande variété de morphologies selon la céramique, que ce soit des nano-fibres, des structures type oursin, des sections rondes, des sections carrées ou encore des nano-bâtons (figure 6.8).

La croissance chimique en phase aqueuse a donc été choisie pour cette thèse. Cette technique ne présente aucune contre-indication à la synthèse au sein d'un composite C/C. La morphologie envisagée est de type nano-fibre ou nano-bâton avec un facteur de forme le plus grand possible (longueur/grand diamètre) pour avoir une aire d'interface carbone|céramique importante. La fin de ce chapitre détaille avec de nombreux exemples les connaissances disponibles sur les phénomènes entrant en jeu lors du procédé et plus particulièrement dans le cas de la céramique cible.

## **6.3 Élaboration de nanoparticules de céramique à partir de solution aqueuse**

### **6.3.1 Nucléation et thermodynamique**

#### **6.3.1.1 Nucléation et croissance homogène en solution**

Le processus de génération de cristaux, ou cristallisation, est un changement d'état impliquant, à partir d'une phase gazeuse ou liquide, la formation d'un solide de structure régu-

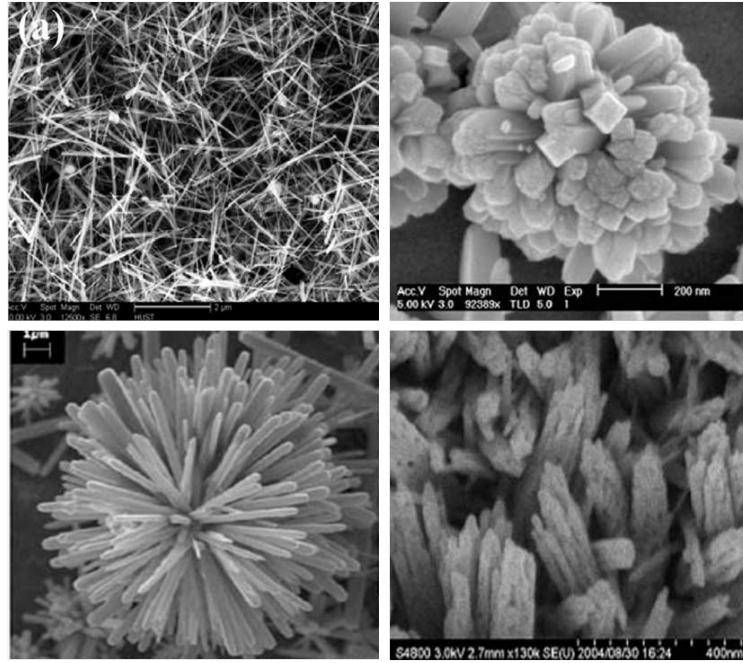


FIGURE 6.8 – Images MEB en électrons secondaires de nano-fibres d’oxyde de manganèse (en haut à gauche) [93], structures oursin de  $\text{SnO}_2$  à section carrées (en haut à droite) [94], de  $\text{ZnO}_2$  à section ronde (en bas à gauche) [94] et nano-bâtons de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (en bas à droite) [94]

lière et organisée appelé cristal. Les mécanismes de cristallisation sont régis par la concentration ainsi que par la sursaturation.

La cristallisation se déroule en deux étapes : la formation de germes, ou nucléation, et la croissance. Il existe cinq types de nucléation [95], ceux concernés par le procédé de croissance chimique en phase aqueuse appartiennent à la catégorie dite de nucléation primaire. La nucléation primaire correspond aux cas où les germes proviennent directement de la solution mère. Nous allons dans cette sous partie nous intéresser aux germes qui se forment dans le volume de la solution, à savoir la nucléation primaire homogène.

La création d’un germe en solution intervient lorsque un nombre suffisant de molécules se trouve à proximité dans un volume et pendant une durée donnée : c’est l’accumulation de monomères en un oligomère de taille critique. La probabilité de réalisation de ce phénomène dépend de la température et de la concentration de l’espèce. Ce processus est décrit en thermodynamique par l’enthalpie libre de germination. La théorie classique de la nucléation est mise en équation grâce aux hypothèses suivantes :

- Le potentiel chimique du germe est indépendant de sa taille, il est fonction du cristal macroscopique
- La tension de surface du germe est celle du cristal macroscopique correspondant
- La forme d’un germe est décrite par le cas idéal d’une particule sphérique

De cette manière, la variation d’enthalpie libre de germination homogène engendrée par la formation d’un germe de rayon  $r$  contenant  $N$  molécules est définie par [95] :

$$\Delta G_{ger}^{hom} = -\frac{4\pi r^3}{3}\Delta\mu + 4\pi r^2\gamma_{g,l} \quad (6.1)$$

Avec  $r$  le rayon du germe,  $\gamma_{g,l}$  la tension de surface germe-liquide et  $\Delta\mu$  la variation du potentiel chimique entre les molécules sous forme de germe et les molécules dissoutes dans la solution.

Qualitativement cette variation est le résultat de l'écart d'énergie d'un germe dense par rapport à des molécules en solution (terme de volume, 1<sup>er</sup> terme) ainsi qu'au coût énergétique de la formation de l'interface germe-liquide (terme de surface, 2<sup>nd</sup> terme).

Dans le cas d'une sursaturation,  $\Delta\mu$  est positif, il existe donc un rayon de germe  $r_{crit}$  correspondant au maximum de l'enthalpie libre de germination homogène. Un germe de rayon  $r_{crit}$  est instable puisque le fait de lui ajouter ou de lui enlever une molécule diminue dans les deux cas son enthalpie libre : il a une probabilité de croître et de se dissoudre de 50%. La taille de ce germe critique est définie par l'équation de Gibbs-Thomson-Freundlich :

$$r_{crit} = \frac{2V_m\gamma_{g,l}}{\Delta\mu} \quad (6.2)$$

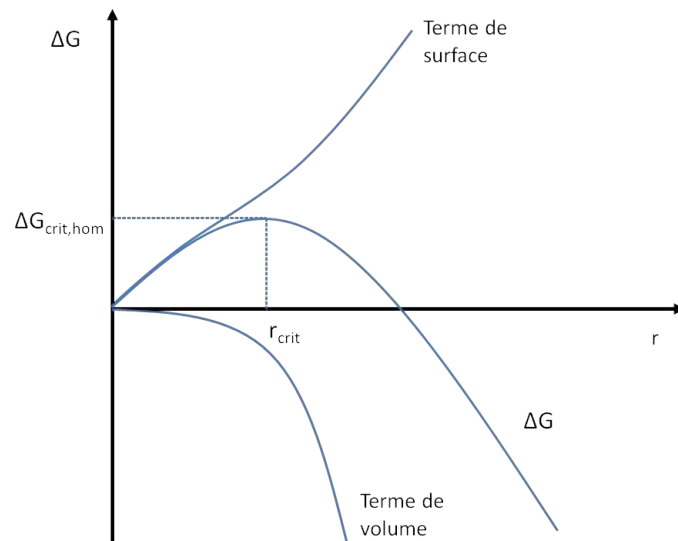


FIGURE 6.9 – Enthalpie libre d'activation de nucléation homogène en fonction du rayon du germe

Le tracé de  $\Delta G=f(r)$  (figure 6.9) permet de bien visualiser ce phénomène ainsi que la compétition entre le terme de volume et le terme de surface, et l'existence d'un maximum. Une fois les conditions thermodynamiques réunies, les germes vont apparaître selon une vitesse  $J$  appelée fréquence de nucléation qui s'écrit :

$$J = A \exp\left(-\frac{\Delta G_{crit}}{kT}\right) \quad (6.3)$$

avec  $A$  une constante cinétique,  $k$  la constante de Boltzmann et  $T$  la température.

Pendant que la nucléation continue, les germes déjà formés grandissent et ce tant que la solution est en sursaturation. Cette croissance est décrite dans la littérature par deux mécanismes : la germination bidimensionnelle, ou la croissance par dislocation. Ceux-ci génèrent des vitesses de croissance différentes selon les faces du cristal. La morphologie finale d'un

germe dépend des vitesses de croissance des faces, les faces finales majoritaires sont donc celles dont les cinétiques de croissance sont parmi les plus lentes.

La description des phénomènes de cristallisation telle qu'elle a été faite doit en théorie permettre, une fois la sursaturation terminée, la coexistence en solution de germes de taille très dispersée, puisque comme tous les germes ne sont pas apparus au même moment, leur durée de croissance subie est très variée. Toutefois un phénomène de dissolution des plus petits germes au profit des plus grands se met en place dès la nucléation et pendant la croissance. Le mûrissement d'Ostwald [96] peut être illustré grâce à la figure 6.10. Pour une même quantité de soluté, deux systèmes sont définis : l'un avec une particule sphérique A, l'autre avec deux particules sphériques B telles que  $V_A = 2V_B$ . De ce fait la différence d'enthalpie entre les deux systèmes ne dépend que du second terme surfacique de 6.1. Comme  $V_A = 2V_B$  on a :

$$r_A = \sqrt[3]{2} r_B \quad (6.4)$$

$$G_I - G_{II} = 4\pi \sqrt[3]{2} r_B^2 \gamma - 4\pi \frac{\sqrt[3]{2}}{2} r_B^2 \gamma \quad (6.5)$$

$$\text{Comme } \frac{\sqrt[3]{2}}{2} < 1, \quad G_I < G_{II} \quad (6.6)$$

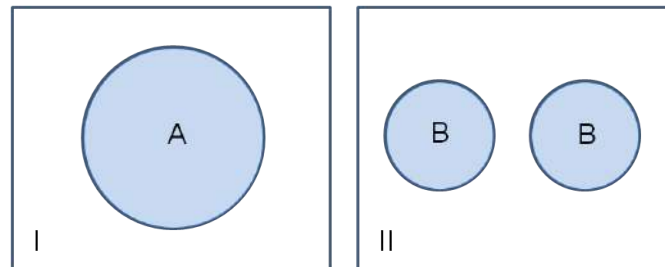


FIGURE 6.10 – Illustration du mûrissement d'Ostwald

En conclusion, le système II va toujours tendre vers le système I (ce raisonnement néglige certains aspects entropiques, notamment l'augmentation de S lorsqu'on passe de II à I, se rapporter aux travaux de Wolde, Ruiz-Montero et Frenkel pour plus de précisions [97]).

Ce phénomène impacte aussi la croissance. En effet, lorsqu'on part d'une solution en sursaturation, la concentration en soluté C diminue au cours du temps, puisque des événements de nucléation se produisent (figure 6.11). Au temps  $t_1$  la sursaturation impose un potentiel chimique  $\Delta\mu_1$  associé à un rayon critique  $r_{crit1}$ . Lorsque le temps  $t_2$  est atteint, la concentration C a diminué du fait de la consommation du soluté par la nucléation mais aussi par la croissance des germes formés jusqu'à présent. Cela implique que la variation de potentiel chimique  $\Delta\mu_2$  est plus faible que  $\Delta\mu_1$  et donc que  $r_{crit2} > r_{crit1}$  : les germes de

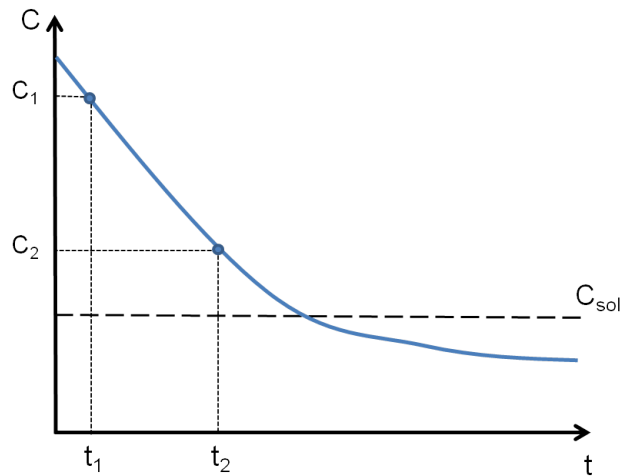


FIGURE 6.11 – Evolution de la concentration d'un système en sursaturation au cours du temps

taille  $r_{crit1} < r < r_{crit2}$  existants, qui à un moment donné étaient post-critiques deviennent pré-critiques et se désagrègent.

Ce processus de dissolution des petits germes, qui met à disposition des gros germes du soluté pour poursuivre leur croissance, continue même en dessous de la concentration de solubilité  $C_{sol}$  et théoriquement ne s'arrête que si tous les cristaux ont rigoureusement la même taille, ou s'il ne reste plus qu'un seul unique cristal en solution.

### 6.3.1.2 Thermodynamique de nanoparticules en phase aqueuse

Le paragraphe précédent a permis de décrire les phénomènes de cristallisation : l'apparition de germes de très petite taille est régi par la cinétique, alors que l'évolution dans le temps de ces particules dépend de la thermodynamique. L'existence du mûrissement d'Ostwald prouve que dans des conditions standards les germes de très petite taille ne peuvent perdurer. Or la synthèse de nanostructures d'oxydes en solution aqueuse nécessite de permettre à ces particules d'exister dans la durée. Il est donc impératif de modifier et de maîtriser la thermodynamique des germes de manière à obtenir des objets de petite taille stables dans le temps.

La stabilité de nanoparticules par la thermodynamique des surfaces a été étudiée théoriquement par plusieurs chercheurs tout au long du XX<sup>ème</sup> siècle [98]. La notion de point de charge de surface nulle (Point of Zero Charge, PZC) a été introduite et est définie comme l'accumulation d'ions chargés en surface de la particule qui permet d'avoir une charge globale proche de zéro [99]. Mais ces théories n'avaient jamais pu être confirmées expérimentalement jusqu'à récemment.

Lionel Vayssieres a été le premier à réunir dans une étude des prédictions sur l'évolution d'une solution de particules d'un oxyde par raisonnement thermodynamique et l'observation expérimentale de ses dires [1]. L'expression quantitative sur les domaines de stabilité de nanoparticules d'oxydes en solution qui découle du modèle est brièvement expliquée par la suite.

Le point de tension d'interface nulle (Point of Zero Interfacial Tension, PZIT) est défini



comme le pH d'une solution aqueuse contenant des particules d'un oxyde métallique dont la tension interfaciale particule|eau est nulle. Si le pH est suffisamment éloigné du PZC, la relation suivante est établie :

$$PZIT = PZC + 2.46 + 2\log\sigma_{max} - \log I \quad (6.7)$$

Avec  $\sigma_{max}$  la densité de charge maximale de surface oxyde|solution,  $I$  la force ionique du milieu, c'est à dire le facteur exprimant l'activité des ions en solution. Les raisonnements, hypothèses et simplifications qui permettent d'aboutir à cette formule sont détaillés à l'annexe A.

La densité de charge maximale ou le point de charge nulle sont mesurables expérimentalement par titration, alors que la force ionique est définie par le milieu expérimental. De ce fait l'équation 8.1 permet en pratique pour un oxyde et des conditions expérimentales données de définir un pH acide (ou basique) en dessous duquel (au dessus duquel) les nanoparticules d'un oxyde sont thermodynamiquement stables. Cette conclusion majeure peut s'illustrer par un diagramme (figure 6.12). Ce modèle prédictif s'est avéré valable pour de la magnétite [1] puis rapidement pour un grand nombre d'oxydes métalliques où une corrélation directe a été établie entre la variation de pH imposée dans la solution et la taille des particules [94].

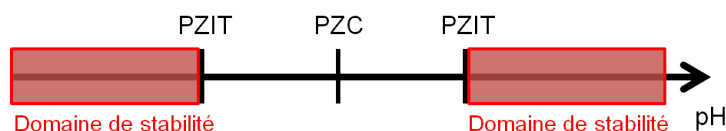


FIGURE 6.12 – Diagramme en pH des domaines de stabilité de nanoparticules d'oxydes métalliques

En résumé nous avons pu voir dans cette sous partie que le procédé de synthèse de nanoparticules de céramique par voie liquide s'appuie sur plusieurs connaissances en thermodynamique. La nucléation et la croissance en phase aqueuse expliquent les principes de précipitation de céramique en solution en générale, alors que l'aspect de stabilisation thermodynamique des nanoparticules en solution concerne spécifiquement la problématique de contrôle de la morphologie des particules synthétisées. Il reste donc maintenant à expliquer comment la nucléation va être privilégiée sur le substrat.

### 6.3.2 Synthèse de dépôts nanostructurés en solution aqueuse sur substrat : nucléation hétérogène et croissance

Au paragraphe 2.1 une méthode pour élaborer des nano-structures d'oxydes a été sélectionnée et les aspects de thermodynamique ainsi que de nucléation primaire homogène ont été décrits. L'objectif de la présente étude étant de synthétiser les nano-structures au sein d'un composite C/C, nous allons dans cette partie détailler les points qui rendent possible la croissance chimique par voie aqueuse sur substrat, en les illustrant par des exemples tirés de la bibliographie.

### 6.3.2.1 La nucléation hétérogène

La nucléation hétérogène correspond à l'apparition d'un germe à l'interface du milieu liquide et d'une phase solide (substrat), voir figure 6.13. Le germe ainsi formé est assimilé à une calotte sphérique obtenu par la section d'une sphère par un plan, ce qui permet de relier les énergies de surface mises en jeu par la relation de Young (6.8).

$$\gamma_{s,l} = \gamma_{g,s} + \gamma_{g,l} \cos(\theta) \quad (6.8)$$

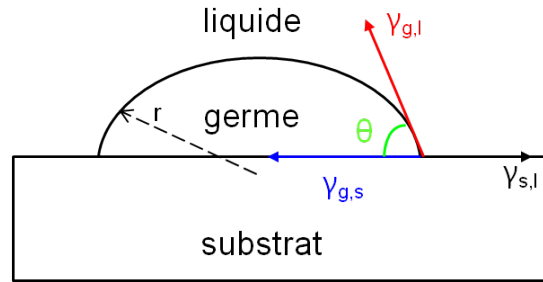


FIGURE 6.13 – Schéma illustrant l'équation de Young.  $\theta$  est l'angle de mouillage,  $r$  le rayon de courbure du germe,  $\gamma_{i,j}$  est la tension de surface des constituants  $i,j$ .

La résolution des équations montre que le rayon du germe critique  $r^{crit}$  pour la nucléation hétérogène est le même que celui donné par l'équation 6.2 [95]. L'enthalpie libre d'activation critique de la nucléation hétérogène est fonction de l'angle de contact  $\theta$  et est définie pour  $r^{crit}$  par :

$$\Delta G_{het}^{crit} = f \Delta G_{hom}^{crit} \text{ avec } f = \left[ \frac{1}{2} - \frac{3}{4} \cos(\theta) + \frac{1}{4} \cos^3(\theta) \right] \quad (6.9)$$

La démonstration de l'obtention de l'équation d'Young ainsi que de l'équation 6.9 est détaillée à l'annexe B [100]. L'analyse de l'équation 6.9 donne une information importante : la valeur du facteur  $f$  est systématiquement inférieure ou égale à 1 et décroît lorsque l'angle de mouillage diminue. Cela signifie que l'enthalpie libre d'activation critique de la nucléation hétérogène est inférieure à l'enthalpie libre d'activation critique de la nucléation homogène. Trois cas de figure peuvent être distingués :

- Lorsque  $\theta = 180^\circ$ , germe et substrat n'ont aucune affinité et  $\Delta G_{het}^{crit} = \Delta G_{hom}^{crit}$
- Lorsque  $\theta = 90^\circ$ ,  $\Delta G_{het}^{crit} = \frac{\Delta G_{hom}^{crit}}{2}$
- Lorsque  $\theta$  tend vers 0, c'est-à-dire si le germe mouille de mieux en mieux le substrat,  $\Delta G_{het}^{crit} \rightarrow 0$

L'enthalpie libre d'activation critique de la nucléation hétérogène sera d'autant plus faible vis-à-vis de celle de la nucléation homogène que le substrat présentera une affinité avec le germe, soit que  $\theta$  sera faible. De plus la sphère n'étant pas complète, moins de molécules sont nécessaires pour former le germe de rayon  $r^{crit}$ , les germes vont donc apparaître plus facilement pour une saturation moindre. C'est pourquoi industriellement la nucléation hétérogène est désignée comme catalyseur de la cristallisation.

### 6.3.2.2 Les dépôts répertoriés et leurs applications

La synthèse de dépôts nanostructurés de différents oxydes par croissance chimique aqueuse s'est développée à la suite des travaux sur les domaines de stabilité thermodynamique détaillés au paragraphe 6.3.2.1. Vayssieres a ainsi associé la maîtrise de la taille de nanoparticules d'hématite puis d'autres oxydes à la nucléation hétérogène. Cela lui a permis de réaliser un grand nombre de dépôts sur des substrats de nature différente [94].

Du fait de la grande variété de composés concernés par cette découverte, de nombreuses études avec des applications très différentes ont par la suite été publiées. Cet intérêt s'explique par le fait que tout oxyde métallique cristallisé à l'échelle du nanomètre présente des propriétés chimiques et physiques uniques fortement différentes de cette même espèce sous forme massive.

Une grande partie des applications concerne l'électronique et plus particulièrement les semi-conducteurs, puisque les dépôts de types nano-fibres/nano-bâtons entraînent des effets de confinement quantique qui apparaissent dès qu'une des dimensions (le diamètre) est plus petite que 200 nm [101]. Ainsi des nanofibres de ZnO [102] et de TiO<sub>2</sub> [103] permettent l'amélioration de performances d'appareillages de type cellule solaire.

D'autres études se sont aussi penchées sur l'amélioration de l'homogénéité de l'orientation des nanofibres déposées en modifiant le substrat. En particulier, il s'est avéré que pour certains oxydes, l'existence d'une forte affinité de structure (paramètres de maille et système cristallographique) entre l'espèce déposée et l'espèce constituant le substrat permettait ce type d'amélioration, de par la diminution de la grandeur  $\gamma_{s,g}$ . Par conséquent, des chercheurs ont démontré que l'ajout d'une étape de dépôt d'une couche de ZnO d'ancrage rendait la croissance chimique par voie aqueuse de cet oxyde possible sur un grand nombre de substrats [104].

La couche d'ancrage est généralement réalisée par l'alternance de plusieurs cycles de spin-coating de nano-particules de l'oxyde et de traitement thermique pour les cristalliser. Le spin coating est un procédé au cours duquel quelques gouttes du précurseurs sont déposées sur le substrat puis celui-ci subit une rotation à forte vitesse, ce qui permet de répartir de manière homogène sur toute la surface le dépôt. La couche d'ancrage peut aussi être faite par dépôt physique par voie gazeuse (PVD). L'amélioration de la synthèse de nano-fibres s'explique par l'abaissement thermodynamique du processus dû à l'ajout de sites préférentiels de nucléation.

Plus récemment encore la synthèse de ces dépôts nanostructurés s'est faite sur des fibres de carbone. Ceci permet de développer des variantes de matériaux utilisés pour les cellules solaires, comme dans les travaux de Guo *et al* [105], avec la synthèse de nano-bâtons de TiO<sub>2</sub> de 150 nm de diamètre pour 3  $\mu$ m de longueur sur des fils de fibres (figure 6.14).

Puis dans l'idée de modifier les propriétés mécaniques du composite résultant un dépôt de nano-fibres de ZnO [75] de dimensions comprises entre 50 et 200 nm pour le diamètre et une longueur allant jusqu'à 4  $\mu$ m a été réalisé sur des fibres de carbone. La croissance de cette interface sur la fibre augmente fortement la force de cisaillement de celle-ci, tout en maintenant ses performances en traction.

En conclusion, les aspects thermodynamiques de la nucléation hétérogène ont permis d'expliquer que la croissance de nano-structures de céramiques est favorisée sur un substrat,

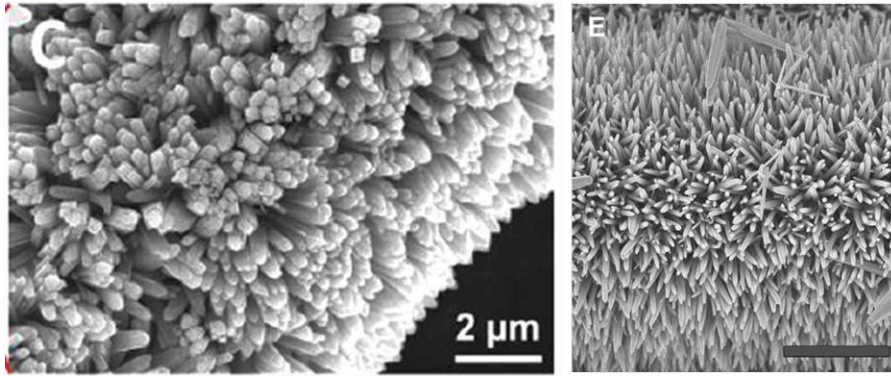


FIGURE 6.14 – Images MEB en électrons secondaires de nano-bâtons de  $\text{TiO}_2$  (à gauche) [103] et de  $\text{ZnO}$  (à droite) [75] sur fibres de carbone

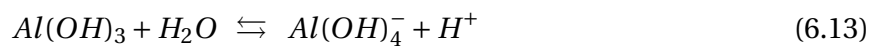
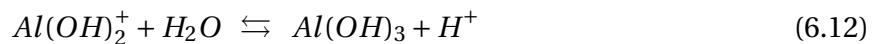
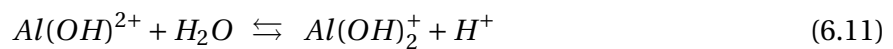
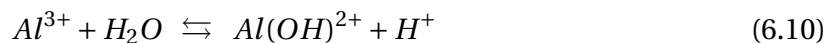
indépendamment de sa nature. Ainsi plusieurs exemples de dépôt de céramique sous forme de nano-structures ont été donnés, et pour un nombre varié d'espèces céramiques. Dans certains travaux les dépôts existent même sur des fibres de carbone.

Pour la suite de l'étude il est choisi de travailler sur la synthèse de bohémite. Bien qu'aucune étude ne présente de cas où elle a été déposée sur substrat, sa synthèse sous forme de nano-structures via le procédé par voie aqueuse est connue. Par ailleurs, la bohémite peut par traitement thermique être transformée en alumine ou en nitrure d'aluminium. Ces espèces nous intéressent à la fois vis-à-vis des résultats d'études antérieures sur les céramiques dans les composites C/C, mais aussi par rapport à la partie de simulation, où des surfaces de ces espèces ont été étudiées.

Les deux prochaines sous parties vont porter sur les espèces aluminées en solution aqueuse ainsi que les travaux de synthèse de nanoparticules de bohémite existants, puis sur les transformations thermiques de la bohémite en alumine ou en nitrure d'aluminium.

### 6.3.3 Les espèces aluminées en phase aqueuse

L'aluminium dissout dans l'eau existe sous plusieurs formes ioniques. Le cation  $\text{Al}^{3+}$  réagit avec l'eau pour former quatre espèces selon les équilibres chimiques suivants :



Ces différentes formes dépendent du pH de la solution : plus le pH sera acide, plus la charge positive de l'aluminium sera importante.

A partir des quotients de ces équilibres chimiques, il est possible de tracer un diagramme de spéciation, qui illustre la prédominance des espèces en solution en fonction du pH. La figure 6.15 représente un diagramme de spéciation obtenu par Palmer *et al* [106] à 150°C pour le cas de l'aluminium dans de l'eau pure et dans le cas d'une solution à forte force ionique (5M de NaCl). L'augmentation de la force ionique réduit le maximum et la largeur des pics d'existence des espèces intermédiaires au profit des ions  $\text{Al}^{3+}$  et  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ . On peut noter que,

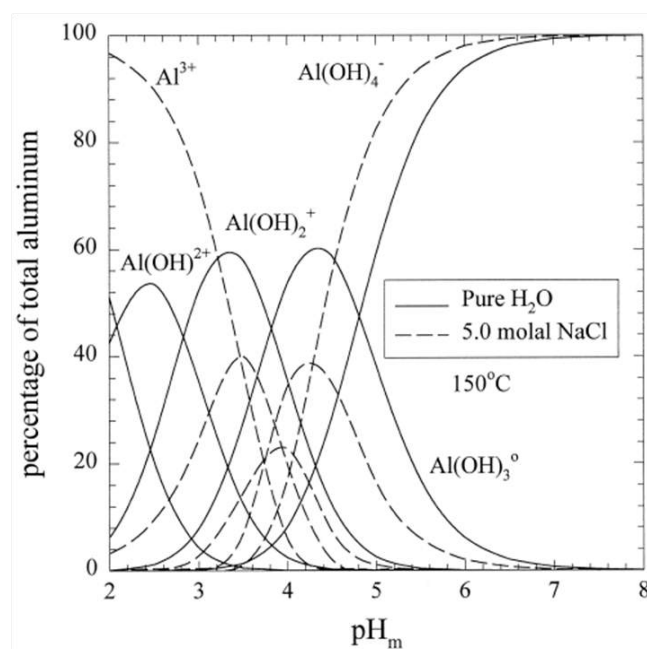


FIGURE 6.15 – Diagramme de spéciation de l'aluminium à 150°C [106]

dans le cas de l'eau pure, au dessus d'un pH de 7 l'anion  $\text{Al(OH)}_4^-$  est l'unique espèce existante en solution.

L'hydroxyde d'aluminium désigne la formule générale  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . On distingue ainsi expérimentalement [107] les trihydroxydes, pour lesquels  $x=3$  (la gibbsite  $\gamma\text{-Al(OH)}_3$  et la bayerite  $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ ) les mono-hydroxydes, pour lesquels  $x=1$  (bohémite  $\gamma\text{-AlOOH}$  et diaspore  $\alpha\text{-AlOOH}$ ), ou une espèce déshydratée avec  $x=0,2$  (la tohdite  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \frac{1}{5} \text{H}_2\text{O}$ ). A partir des espèces aluminées en solution, plusieurs hydroxydes d'aluminium peuvent être obtenus : la gibbsite, la bayerite, la nordstrandite, ou la boehmite s'obtiennent par précipitation de sels d'aluminium ou par procédé hydrothermal, alors que la tohdite ne s'obtient que par procédé hydrothermal.

Les différents polymorphes ont des propriétés structurales similaires [108] : la coordination des atomes d'aluminium est octaédrique, ils sont uniquement reliés à des atomes d'oxygène qui forment un réseau bien défini. Les liaisons hydrogène jouent un rôle primordial dans la cohésion de la structure en couche de ces hydroxydes. La symétrie du réseau d'oxygène quant à elle définit le type de produit formé lors de la déshydratation.

La formation de ces réseaux et de ces espèces se fait de manière générale par condensation via un mécanisme d'olation (voir (a) figure 6.16) ou un mécanisme d'oxolation (voir (b) figure 6.16) [109], les deux réactions impliquant une étape de substitution. L'olation, qui est généralement une réaction très rapide, est privilégiée lorsque la forme prédominante du métal est un complexe aquohydroxo  $[\text{M(OH)}_h(\text{OH}_2)_{6-h}]^{(z-h)+}$ . L'oxolation est privilégiée pour un complexe oxohydrodo  $[\text{MO}_a(\text{OH})_b]^{(z-2a+b)+}$ , puisque comme il n'existe pas de molécule d'eau pouvant partir, le mécanisme de condensation se fait en deux étapes permettant dans un premier temps la formation d'un groupe d'eau partant.

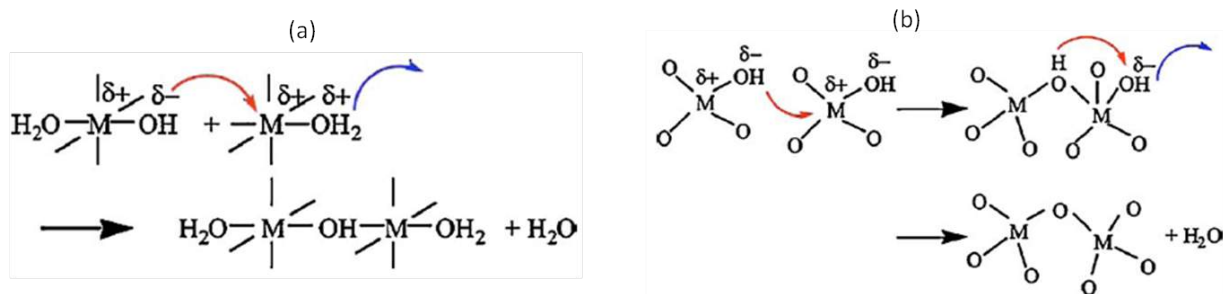


FIGURE 6.16 – Mécanisme d'olation (a) et d'oxolation (b) d'espèces métalliques en solution

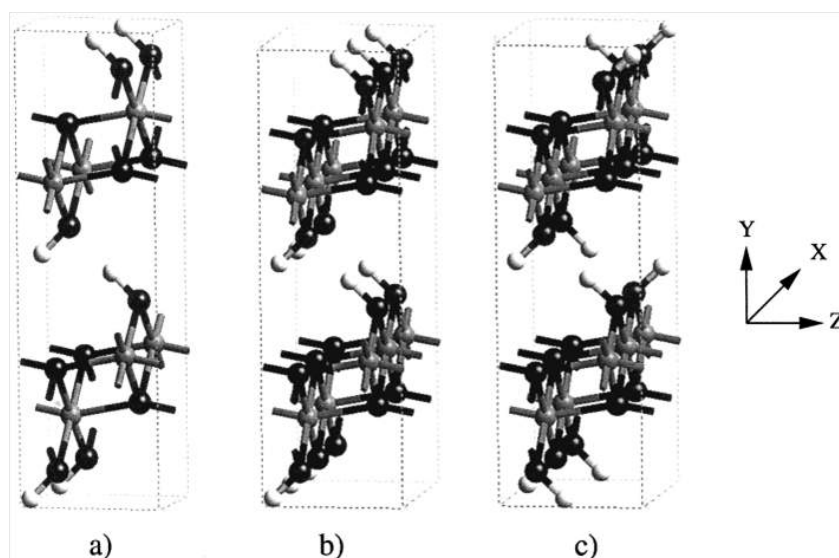


FIGURE 6.17 – (a) maille élémentaire de la bohémité dans le cas du groupe d'espace  $Cmc2_1$  (b) maille élémentaire multipliée par deux selon l'axe x de la symétrie  $Cmc2_1$  (c) maille élémentaire multipliée par deux selon l'axe x de la symétrie  $P12_1/c1$ . Extrait des travaux de Digne *et al* [108]

### 6.3.4 Synthèse de nanostructures de bohémité par voie aqueuse

La bohémité est l'intermédiaire le plus important pour former des alumines de transition, et à terme du nitrure d'aluminium. Pendant longtemps des études ont argumenté sur l'existence de deux types de bohémité, l'une normale l'autre appelée pseudo-bohémité, car pour une même formule stœchiométrique, différents spectres de DRX étaient obtenus. Des études cristallographiques poussées ont permis d'expliquer ces différences [110–112]. La bohémité est une structure micrométrique bien définie, dont les cristaux font plus de 50 nm. La pseudo-bohémité qui présente des cristaux de taille inférieure à 10 nm, possède des défauts ainsi qu'un plus grand nombre de molécules d'eau adsorbées.

La bohémité s'organise en structure monoclinique, dans un groupe d'espace  $Cmc2_1$  avec comme paramètres de maille  $a=2,876 \text{ \AA}$ ,  $b=12,24 \text{ \AA}$  et  $c=3,709 \text{ \AA}$  [108]. La maille élémentaire est présentée à la figure 6.17. Dans cette structure les atomes d'oxygène et d'aluminium s'organisent en octaèdres. La représentation de la maille élémentaire permet de visualiser que la bohémité est constituée de "chaînes" se développant dans le plan xOz qui se superposent se-

Référence	méthode	pH <sub>PZC</sub>
[114]	Electrophorèse	9,4
[115]	titration acide-base potentiométrique	8,7
[116]	titration acide-base potentiométrique	7,7-9,4

TABLEAU 6.1 – Tableau des données disponibles dans la littérature du point of zero charge (PZC) de la bohemite

lon y, lui donnant ainsi une structure lamellaire. Des liaisons hydrogènes existent au niveau des terminaisons  $\text{Al}_2\text{OH}$  et  $\text{AlOH}$ .

Le prolongement de la maille selon la direction x (figure 6.17) met en évidence deux configurations de la périodicité : une parallèle (b) et une antiparallèle (c). Les calculs des énergies par méthode DFT des hydroxydes d'aluminium ont prouvé que la différence énergétique entre ces deux sites est très faible [108]. De plus une autre étude de dynamique moléculaire *ab initio* [113] a observé de nombreux "sauts" entre ces deux configurations, ce qui montre que le transfert (b)  $\rightleftharpoons$  (c) se réalise facilement sous agitation thermique. Cela implique que tous les atomes d'hydrogène sont équivalents et que le groupe d'espace le plus exacte est de ce fait le *Cmcm*.

La croissance chimique en phase aqueuse à partir de sels d'aluminium conduit de manière générale à la cristallisation de la bohémite. Le tableau 6.1 indique les différentes valeurs du PZC de la bohémite disponibles dans la littérature qui varient entre un pH de 7,7 et un pH de 9,4.

La synthèse de bohémite de morphologie variable se fait dans des conditions proches des synthèses hydrothermales, c'est-à-dire dans des autoclaves avec des températures de 100 à 250°C et sur des durées de quelques heures à plusieurs jours. Un grand nombre de paramètres du milieu de cristallisation influence la morphologie des particules obtenues.

Dans la littérature aucune étude ne présente une synthèse de type "croissance chimique sur substrat par voie aqueuse". Les nombreuses publications portant sur l'obtention de particules de bohémite par voie aqueuse sont faites en solution seule, sans substrat. Deux types d'études peuvent être distinguées.

La première catégorie concerne la synthèse à partir d'une solution aqueuse simple [92, 117, 118]. Un sel d'aluminium et un réactif pour ajuster le pH initial sont contenus dans une solution aqueuse. L'influence du pH initial est étudiée [92, 117]. Dans ces deux études, un pH initial acide amène à la synthèse de nano-fibres ou nano-bâtons, alors que lorsque le pH initial est basique des nano-feuilles (plans à surface de taille micrométrique mais épaisseur nano-métriques) sont synthétisées (figure 6.18). Une modification partielle du solvant peut aussi engendrer des variations morphologiques : la substitution d'un tiers de l'eau par de l'éthanol pur permet de modifier la morphologie des particules de bohémite obtenues : des "oursins" ou des "fleurs" sont ainsi obtenus par Zhang *et al* [118].

La seconde catégorie concerne les études où un, voire plusieurs réactifs supplémentaires sont ajoutés dans le but d'agir sur certaines faces cristallines lors de la croissance et ainsi modifier la morphologie des cristaux de bohémite. Une possibilité est l'ajout d'espèces ioniques. Par exemple, Zhang *et al* [119] comparent l'influence de trois espèces ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  et

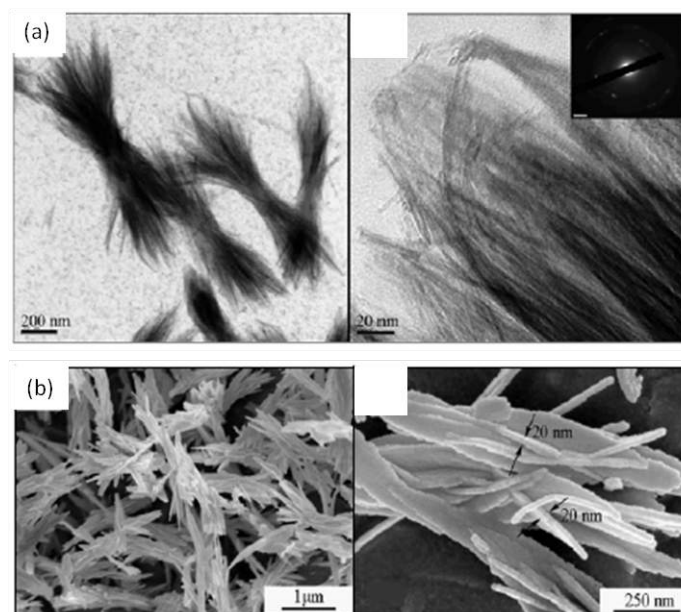


FIGURE 6.18 – Images MEB en électrons secondaires des morphologies de bohémities obtenues (a) avec un pH initial de 5 et (b) a de 10 [92]

HCl) sur la morphologie de bohémities obtenues par croissance chimique en phase aqueuse. Ces ajouts aboutissent à l'obtention de nano-bâtons, de nano-ceintures et de nano-cubes respectivement (figure 6.19). Dans le cas d'une utilisation d'acide camphor-sulfonique [120] ce sont des nano-tubes de bohémite qui sont obtenues (figure 6.20).

Pour d'autres études, c'est l'ajout de polymères hydrophiles qui est utilisé pour influencer la morphologie [121]. Dans le cas des travaux de Mathieu *et al* [121], l'utilisation de polyacrylate de sodium permet d'obtenir, pour une croissance chimique par voie aqueuse de 160°C pendant 168h, des nanofibres de 10 nm de diamètre pour 1 à 3 μm de longueur. La caractérisation du produit indique que la croissance se fait selon l'axe b de la bohémite, puisque les intensités en Diffraction des rayons X des pics (0k0) augmentent fortement.

En résumé, la synthèse de la bohémite par croissance chimique en voie aqueuse est possible et permet d'obtenir différentes formes de nanoparticules à partir d'une solution simple. L'ajout de réactifs supplémentaires impacte la croissance des cristaux, mais complexifie le milieu d'étude en augmentant le nombre de paramètres du procédé (concentration, rapport des concentrations, force ionique). Le pH initial de la solution aqueuse peut aussi être un facteur de contrôle de la morphologie.

### 6.3.5 Traitement thermique des espèces aluminées

#### 6.3.5.1 Traitement thermique de la bohémite

Le traitement thermique de la bohémite à des températures élevées entraîne une succession de transitions de phase aboutissant à de l'alumine alpha cristallisée. Le chemin de transition illustré à la figure 6.21 indique les températures de début de changement de phase.



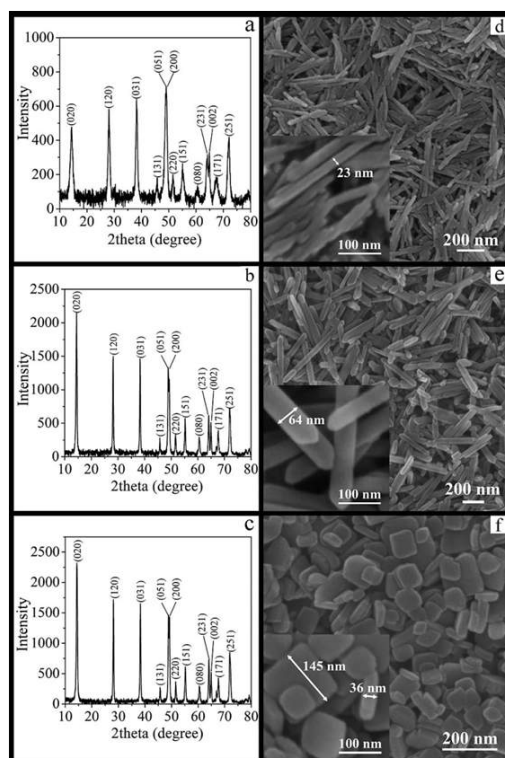


FIGURE 6.19 – Images MEB en électrons secondaires des Morphologies et diffractogrammes par rayons X de bohémites obtenues en ajoutant différentes espèces (a)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (b)  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (c)  $\text{HCl}$  [119]

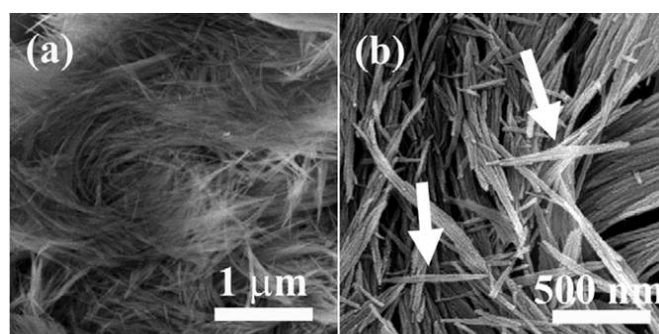


FIGURE 6.20 – Images MEB en électrons secondaires des morphologies de bohémites obtenues en utilisant de l'acide camphore-sulfonique [120]

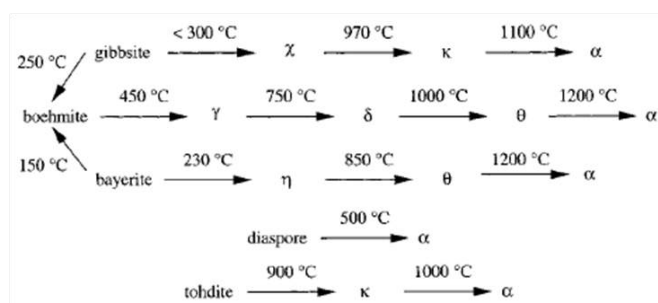


FIGURE 6.21 – Schéma récapitulatif des températures de transition des différents hydroxydes d'aluminium [108]

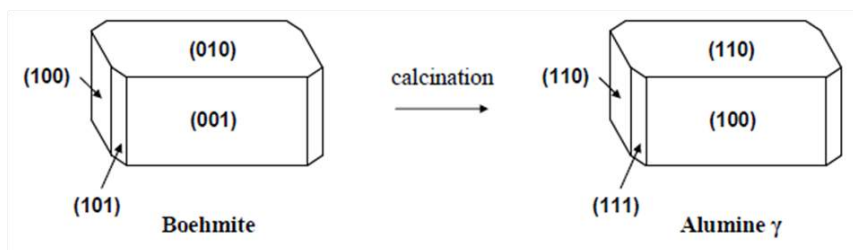


FIGURE 6.22 – Transformation topotactique entre la bohémite et l'alumine  $\gamma$  [110]

L'étude du traitement thermique de la bohémite se fait par plusieurs moyens de caractérisation [110, 122, 123] : un suivi *in situ* par analyse thermogravimétrique (ATG), par mesure de la surface BET, par DRX, par spectroscopie infrarouge et par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) du solide sur les produits. L'ATG fournit des informations sur les températures de transition et les molécules libérées via les pertes de masse, la BET donne la surface spécifique du produit alors que la DRX et la RMN produisent des données sur la structure des phases.

La transformation de la  $\gamma$ -bohémite en  $\gamma$ -alumine suit l'équation chimique globale :



La transformation de la  $\gamma$ -bohémite en  $\gamma$ -alumine est topotactique c'est-à-dire que la morphologie et la taille des particules sont conservées pendant la transformation. Ceci a été prouvé par microscopie électronique à transmission dans les travaux de Lippens [110]. La correspondance des faces cristallines est illustrée à la figure 6.22 dans le cas idéal. En pratique la transformation est beaucoup plus fractionnée. La bohémite synthétisée par voie aqueuse est poreuse et du fait des conditions d'élaboration possède beaucoup d'eau physiosorbée : les terminaisons hydroxyles en surface de grains sont propices à la formation de liaisons hydrogène avec des molécules d'eau.

La transformation thermique de la bohémite est décrite en trois étapes à partir de données expérimentales (DRX, BET, spectroscopie infrarouge) dans les travaux de Nguefack *et al* [122] :

- Un premier domaine de température (298-476 K) où se produit une déshydratation de l'eau physiosorbée, avec un pic endothermique à 343 K (figure 5.35 A)
- Un second domaine de température (473-723 K) correspondant à la majorité de la déshydratation par condensation avec un pic maximum à 657 K (figure 5.35 B)
- Une dernière zone élargie (773-1373 K) correspondant à la déshydroxylation continue de la surface des aluminés de transition (figure 5.35 C)

A partir des résultats expérimentaux, un modèle de déshydratation partielle ainsi que totale de la bohémite est proposé, en accord avec les résidus d'eau calculés et les relations topotactiques des cellules élémentaires. La déshydratation partielle correspond à une condensation de 2/3 des groupes OH (voir B de la figure 6.23) alors que la déshydratation totale correspond à une réaction de tous les groupes OH (voir C de la figure 6.23).

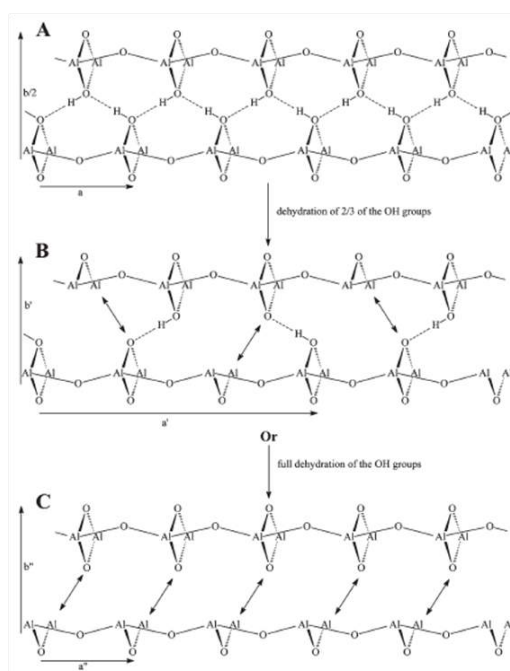


FIGURE 6.23 – Schéma de la déshydratation de la bohémite [122]

Fitzgerald *et al* [123] proposent trois sites de condensation dans la structure de la bohémite : la condensation de groupes AlOH isolés en bout de chaîne, celle de groupes Al<sub>2</sub>OH au sein d'un cluster, ou encore celle de groupes Al<sub>2</sub>OH sur deux couches différentes (figure 6.24). Le recoupement des données obtenues par RMN du proton et RMN de l'aluminium à différentes températures de traitement de la bohémite permettent de proposer un ordre énergétique des sites favorables à la condensation. L'ordre proposé du plus favorable au moins favorable est le site cluster équatoriale Al<sub>2</sub>OH puis le site axial AlOH isolé et enfin le site inter-couche Al<sub>2</sub>OH.

### 6.3.5.2 Nitruration de l'alumine

La transformation en nitrure d'aluminium de l'alumine se réalise dans un composite C/C par carbonitruration. Fontaine [2] s'est penché sur les aspects thermodynamiques de cette étape. Il a pu expliquer, en s'appuyant sur les travaux de Zheng [124] et Weimer [125], qu'à l'aide d'un excès d'azote il est possible de réaliser une carbo-nitruration dès 1250°C-1300°C selon la réaction :



Pour une durée de 3h, un traitement thermique à 1600°C permet d'envisager une nitruration de l'alumine avec une cinétique suffisamment rapide pour que la transformation soit totale pour cette durée de traitement.

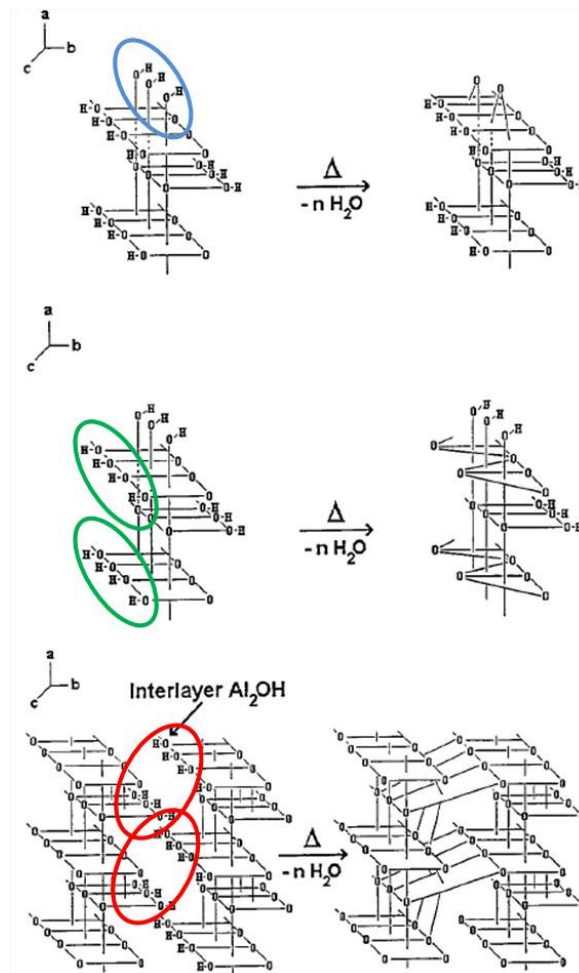


FIGURE 6.24 – Schéma des trois sites de condensation proposés par Fitzgerald *et al* [123]. De haut en bas :groupes AlOH isolés en bout de chaîne (bleu), groupes Al<sub>2</sub>OH du cluster (vert), groupes Al<sub>2</sub>OH sur deux couches différentes (rouge)

# Conclusion

Au cours de ce chapitre bibliographique, les connaissances sur les carbones et les méthodes d'élaboration des composites C/C ont été présentées. Les excellentes propriétés thermostructurales des C/C expliquent malgré leur coût élevé leur utilisation pour des applications hautement technologiques. Cependant leur sensibilité à l'oxydation dès 400°C sous air est un frein majeur à leur utilisation.

L'introduction de certaines céramiques en faible quantité permet de limiter ce problème. Des améliorations notables de la durée de vie sous oxydation, combinées parfois même à un progrès des propriétés mécaniques ou thermiques, peuvent ainsi être apportées.

L'étude de l'impact d'un grand nombre de céramique dans les composites C/C ayant déjà été menée, l'originalité de cette étude consiste à se concentrer sur l'introduction de céramiques sous forme de nano-structures dans les composites. Ainsi l'état de l'art d'un nombre important de techniques qui permettent de synthétiser des céramiques sous cette morphologie a été établi. L'identification des avantages et inconvénients de ces techniques a permis de cerner un moyen de synthèse remplissant le cahier des charges, à savoir trouver une technique qui à la fois permet de produire les céramiques ciblées, mais aussi qui est compatible avec l'introduction au sein d'un matériau composite C/C.

Une fois le procédé de synthèse de dépôt de nanoparticules de céramique en solution aqueuse choisi, les phénomènes physico-chimiques entrant en jeu ont été expliqués et les études les plus pertinentes sur le sujet ont été présentées. Il ressort que le domaine de pH de la synthèse définit si le procédé a lieu mais aussi influence la morphologie de la céramique formée. L'ajout d'un agent surfactant ainsi que les concentrations des réactifs peuvent aussi avoir un effet sur la morphologie. Par ailleurs, il a été décidé de se concentrer sur la synthèse de bohémite par ce procédé, puisqu'elle a déjà été en partie étudiée et que par traitement thermique il est possible d'obtenir de l'alumine ou du nitrure d'aluminium.

Dans la suite de cette partie expérimentale nous nous efforcerons d'adapter et de paramétrer le procédé pour répondre à nos problématiques. Le prochain chapitre portera sur la présentation des protocoles d'essais et les moyens expérimentaux mis à disposition pour accomplir cet objectif.





# Chapitre 7

## Démarche expérimentale et moyens d'essais

Le chapitre 4 a permis, par une étude de l'état de l'art dans le domaine, d'identifier et de sélectionner un procédé pour la synthèse de dépôts de bohémite nano-structuré. Le chapitre qui suit s'emploie à présenter et détailler la démarche générale et les moyens expérimentaux de l'étude.

### 7.1 Démarche expérimentale globale

L'objectif de notre étude est d'adapter le procédé de dépôt chimique de bohémite en phase aqueuse à des substrats spécifiques (préformes de fibres de carbones pré-densifiées par du pyrocarbone) de taille suffisante pour réaliser des éprouvettes de caractérisation. Bien qu'un certain nombre de travaux traite de la synthèse de nano-fibres de bohémite en solution, aucun ne relate de croissance sur substrat. Les travaux présentés dans cette étude sont donc inédits et ne peuvent s'appuyer que de manière limitée sur ce qui est disponible dans la littérature.

Le schéma de la figure 7.1 détaille le principe du procédé. Dans un premier temps, les réactifs sont dissous dans de l'eau distillée. Le précurseur métallique employé est du nitrate d'aluminium nona-hydraté ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ), il est associé à de l'hexaméthyltétramine (HMTA). Ensuite, le pH de la solution est modifié pour se situer dans le domaine thermodynamique propice à la stabilité de nanoparticules de bohémite, décrit dans la partie 4.2.3 (voir figure 8.1). Puis la solution est chauffée pour activer la réaction : à ce stade la nucléation homogène est favorisée. Enfin la spécificité de cette étude est d'ajouter en solution un substrat permettant de favoriser la nucléation hétérogène qui entraîne au cours du temps la formation d'un dépôt de bohémite en surface accessible du substrat dont une dimension au moins est de l'ordre nanométrique.

Le schéma de la figure 7.2 illustre la démarche expérimentale mise en place. De manière à bien maîtriser les paramètres du procédé et à bien comprendre les mécanismes mis en jeu, la stratégie de recherche adoptée s'apparente à une approche "bottom-up". Cela signifie que le procédé est d'abord étudié dans un système simple et de petite taille, puis progressive-



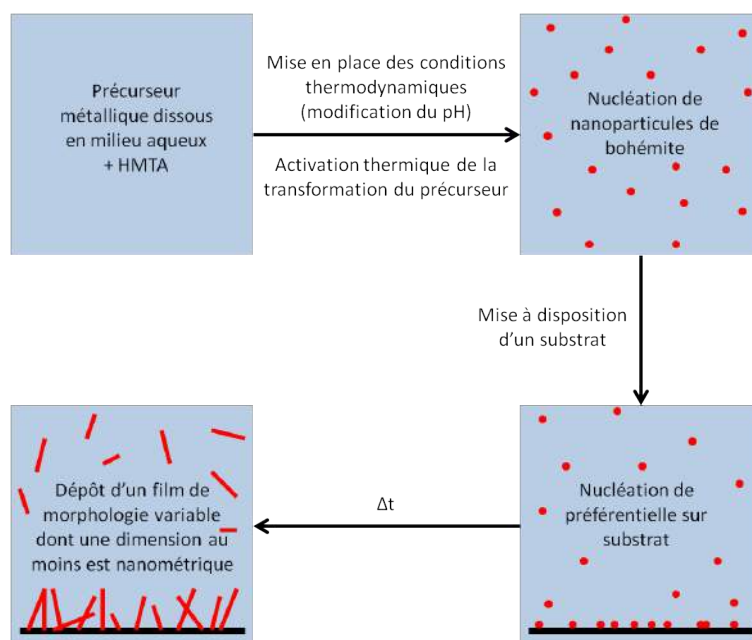


FIGURE 7.1 – Principe du procédé de dépôt de bohémite par croissance chimique en phase aqueuse sur substrat plan carbone

ment la taille des échantillons traités augmentent. A chaque changement d'échelle il faut s'assurer qu'à conditions égales des résultats similaires sont obtenus pour la morphologie et la quantité des dépôts.

L'étude débute par un paramétrage du procédé sur substrat plan permettant de sélectionner des jeux de paramètres, puis se poursuit par un transfert du procédé sur un échantillon fibreux et se termine par l'élaboration et la caractérisation d'éprouvettes.

## 7.2 Synthèse de bohémite nanostructurée en autoclave : matériaux et procédés

### 7.2.1 Les différents substrats

Plusieurs types d'échantillons sont utilisés au cours de l'étude. Ils ont déjà été cités sur le schéma de la figure 7.2. Le tableau 7.1 ci dessous donne quelques-unes de leurs propriétés fournies par les fabricants. On distingue deux types de substrat : les substrats plans (1,2) pour lesquels le dépôt ne se fait qu'en surface et les substrats volumiques (3,4) pour lesquels le dépôt se fait en surface et au cœur de l'échantillon.

Dans un premier temps les expériences sont faites sur des substrats plans. Les wafers de silicium sont des carrés de  $10 \times 10 \text{ mm}^2$  pour 1mm d'épaisseur, dont la surface n'est pas polie (rugosité de l'ordre du micromètre).

Les substrats plans de carbone sont découpés dans des pièces de composite C/C densifiées, selon des dimensions de  $9 \times 9 \text{ mm}^2$  pour 1 à 2 millimètres d'épaisseur. Une entaille est réalisée à la scie à fil sur la face disposée vers le fond du récipient et permet d'observer

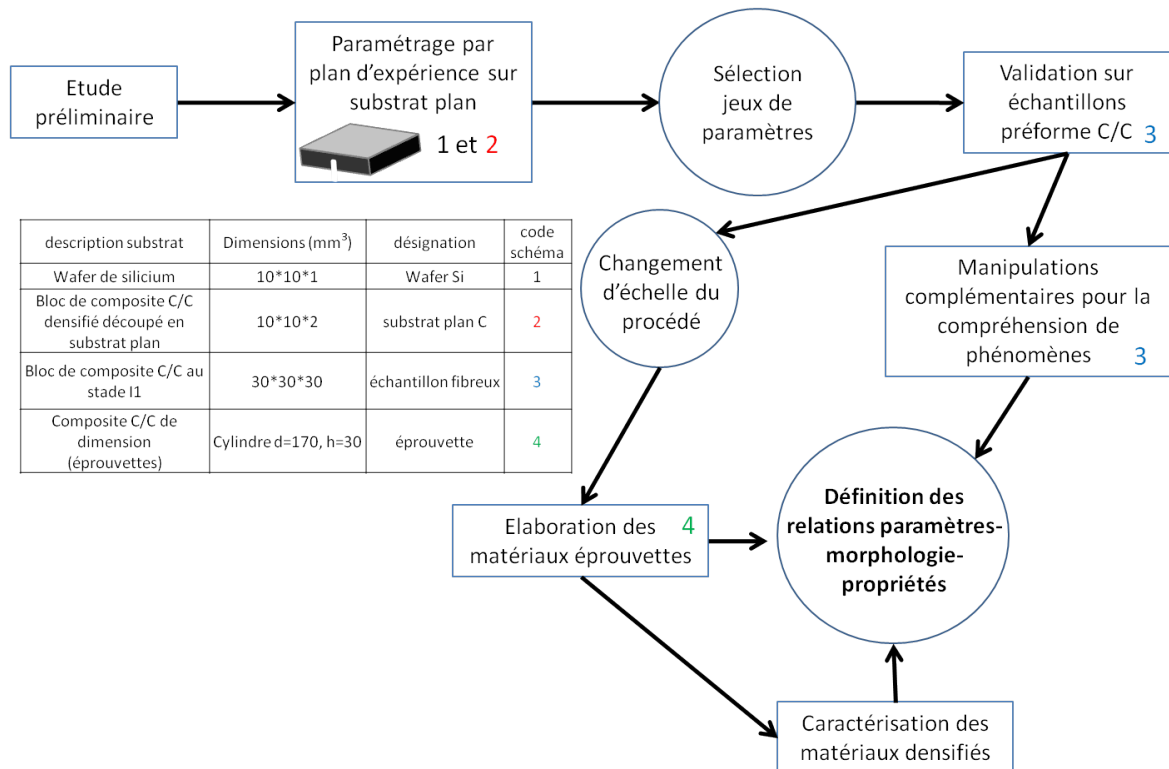


FIGURE 7.2 – Démarche expérimentale de l'étude

Type d'échantillon	densité (g/cm <sup>3</sup> )	porosité
Wafer de silicium	-	0%
substrat plan de carbone	1,75	0%
échantillon fibreux	0,55-0,6	65-70%
éprouvettes	0,55-0,6	65-70%

TABEAU 7.1 – Propriétés des substrats

deux zones distinctes : le côté faisant face à la solution est soumis à des phénomènes de sédimentation, alors que la surface de l'entaille n'est soumise qu'à la croissance hétérogène, ce qui est plus représentatif vis-à-vis de ce qui est rencontré lors d'une synthèse dans des préformes.

Les échantillons fibreux sont des composites C/C partiellement densifiés, dont la densité se situe autour de  $0,6 \text{ g/cm}^3$ . Ce sont des parallélépipèdes rectangles de dimensions de l'ordre de  $20*20*30 \text{ mm}^3$ . L'épaisseur de pyrocarbone dans la préforme est de l'ordre de 500 à 800 nm. Les matériaux éprouvettes sont aussi des composites C/C ayant les mêmes propriétés que les échantillons fibreux, mais la dimension des pièces est plus importante.

Avant toute utilisation, chaque échantillon est immergé pendant 20 min dans un bain d'éthanol et sous ultrasons (Fischer Scientific FB-15061, 37 kHz 400W) puis séchée à l'étuve à  $100^\circ\text{C}$  pendant 24h. Pour les échantillons fibreux et les éprouvettes les masses sont mesurées au moins deux heures après la sortie de l'étuve avec une précision de  $\pm 0,01 \text{ g}$ .

## 7.2.2 La préparation des solutions

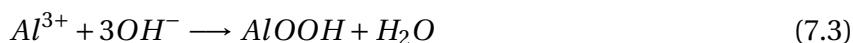
Le protocole général de préparation des solutions est le suivant. Le solvant est une solution d'eau distillée dont la conductivité, à  $25^\circ\text{C}$ , est inférieure à  $5 \mu\text{S.cm}^{-1}$  et sa contamination inférieure à 10 UFC (Unité Formant Colonie) par 100 mL. Dans cette solution sont introduits deux réactifs : du nitrate d'aluminium nona-hydraté de formule  $\bullet\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  et de l'hexaméthyltétramine (HMTA) de formule brute  $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ .

Le nitrate d'aluminium nona-hydraté est un solide soluble dans l'eau. A  $25^\circ\text{C}$  pour une concentration de 50 g/L, le pH de la solution est situé entre 2,5 et 3,5.

L'HMTA, appelé aussi hexamine ou méthénamine, est très soluble dans l'eau (de 600 à 1200 g/L à  $25^\circ\text{C}$ ). C'est une amine qui se décompose d'autant plus rapidement que l'acidité ou la température du milieu sont élevées [126, 127]. L'étape de décomposition est pratiquement totale à chaud, la libération d'ions hydroxydes se fait en deux étapes :



L'HMTA agit en tant que "buffer" en pH puisque sa décomposition libère au cours du temps une base. Les ions hydroxydes qui apparaissent au fur et à mesure réagissent avec l'aluminium présent en solution pour former de la bohémite selon le bilan :



Un des produits de la décomposition de l'HMTA est le formaldéhyde (HCHO). C'est un des intermédiaires  $\text{C}_1$  de réactions de chimie organique le plus important. C'est aussi une forme fortement réduite du  $\text{CO}_2$ . Très soluble dans l'eau, il s'y polymérise à température ambiante [128]. Le formol peut réagir par auto-disproportionation selon le mécanisme de Cannizzaro :



L'apparition de l'acide formique permet aussi une disproportionation croisée :



Du méthanol est formée à l'issue de ces deux réactions. Elles nécessitent d'être catalysées par un acide ou une base à température ambiante pour se produire. Cependant, il s'est avéré que dans les conditions super-critiques de l'eau (400°C, 250 à 400 bars) le catalyseur n'est plus indispensable pour que les réactions se produisent [129].

Une étude plus récente [130] s'est penchée sur la cinétique de disproportionation du formol dans le domaine sub-critique (170-300°C, 230 bars) et a mis en évidence que ces réactions se produisaient sans catalyseur dans ces conditions de températures et de pressions. Cela a été confirmé par Wen *et al* [131] : dans le cadre de synthèse de nano-fibres d'oxyde de cobalt à plus faible température (75-150°C) la détection par spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (IRTF) des particules synthétisées a révélé l'apparition de traces de HCOOH dès 100°C. Ces informations serviront plus tard à proposer une explication à des pressions résiduelles à froid observées.

Les solutions sont mélangées dans un bêcher de taille adaptée par agitation magnétique jusqu'à obtenir un mélange homogène. Le pH de la solution est ensuite mesuré et ajusté si nécessaire, soit avec de l'acide nitrique à 65% massique, soit par de l'ammoniaque à 36% massique.

### 7.2.3 Les autoclaves de synthèse

Deux types d'autoclave servent dans cette étude : ils sont choisis en fonction de la taille de l'échantillon utilisé.

#### 7.2.3.1 Les autoclaves de taille $\Phi$ 83

Trois autoclaves identiques sont disponibles pour les manipulations sur échantillons de petite taille. Ce sont des bombes chimiques constituées d'un récipient hermétique en téflon, de diamètre interne de 83 mm et de volume total de 80 mL. Le téflon est inerte chimiquement, sa qualité permet de travailler jusqu'à 160°C sans risquer une dégradation du récipient. Une enceinte en acier en deux pièces, se vissant et disposant d'une soupape de sécurité, permet de maintenir le récipient en téflon fermé et sous pression (figure 7.3). La chauffe des bombes chimiques est assurée par une étuve réglée à la température de consigne. Une fois la manipulation terminée, l'autoclave est refroidi par immersion partielle dans de l'eau.

#### 7.2.3.2 L'autoclave de taille $\Phi$ 170

Au cours de l'étude, un autoclave de taille adaptée aux éprouvettes a été construit. Il est constitué d'une enceinte en acier inoxydable 316L, de diamètre interne 170 mm et de 80 mm de hauteur. L'intérieur de l'enceinte est revêtu d'une protection anti-corrosive (téflonnage), son volume est proche de 1,6 L. Son couvercle est maintenu à l'aide de huit ensembles vis + écrous. Il contient une sortie tubulaire qui permet de relier divers modules : un capteur de pression, un thermocouple, un disque de rupture à 26 bars de fonction effective ainsi qu'un robinet d'évacuation. La chauffe du système est assurée par un collier chauffant 1750 W qui



FIGURE 7.3 – Photo d’une des bombes chimiques utilisées

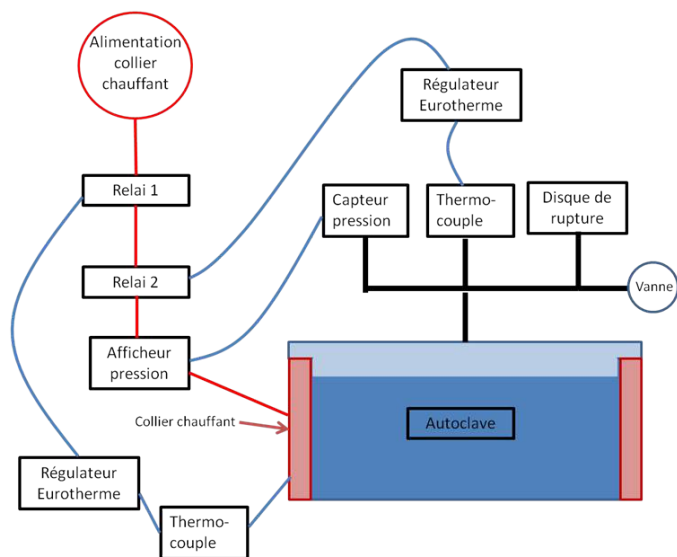


FIGURE 7.4 – Schéma et photo du montage autoclave  $\Phi$  170

Four	Vide	atmosphère	T traitement (°C)	échantillons traités
Tubulaire résistif	primaire	diazote	900	substrat plan, échantillon fibreux
Verticale à induction	secondaire	Ar ou diazote	1300 et 1600	échantillon fibreux, éprouvette

TABLEAU 7.2 – Caractéristiques des fours utilisés pour les traitements thermiques

permet de monter jusqu'à 200°C. Le capteur de pression permet une mesure sur la gamme 0-40 bars, l'afficheur est calibré en deux points (1 bar, 35 bars) à l'aide d'une ligne de méthane gazeux.

Le dimensionnement de l'enceinte permet de tenir une pression de 50 bars. L'étanchéité est assurée par un joint FEP (tenue 200°C) pour le diamètre externe de l'enceinte et par un système de deux joints en FPM (tenue 205°C) au niveau de la sortie du couvercle. Des sécurités de température et de pression stoppent la chauffe en cas de surpression ou de surchauffage. Un schéma et une photo du montage sont visibles à la figure 7.4.

Lors de la chauffe, l'inertie et la réponse du système font que la température oscille de plus ou moins quinze degrés autour de la température de consigne. L'afficheur de pression permet de relever la pression maximale observée au cours d'une manipulation. Lorsque la manipulation est terminée, l'autoclave est refroidit jusqu'à la température ambiante.

#### 7.2.4 Les échantillons en fin de manipulation

Quel que soit le substrat, les échantillons sont rincés à l'eau distillée. Ensuite ils sont séchés en étuve à 100°C pendant 12 h au moins, puis ils sont traités thermiquement. Le tableau 7.2 récapitule les caractéristiques des deux fours utilisés pour les traitements thermiques.

Pour les petits échantillons (substrat I2 et petites préformes) le traitement se fait dans un four tubulaire résistif, permettant de monter jusqu'à 1000°C sous azote. Pour les gros échantillons, un four chauffé par un générateur HF permet de travailler sous vide secondaire ou sous un balayage d'argon ou de diazote. La température est imposée par un régulateur relié à un pyromètre qui est pointé directement sur l'échantillon. Ce dispositif permet de travailler dans une gamme de température de 600 à 2000°C.

### 7.3 Les moyens de caractérisation

L'ensemble des échantillons réalisés dans ce mémoire sont caractérisés à différents stades de leur élaboration par plusieurs méthodes. Les méthodes de préparation et de caractérisation des échantillons sont décrites dans ce paragraphe.

#### 7.3.1 La mesure du pH

Le potentiel hydrogène, ou pH, est une grandeur de mesure qui permet d'évaluer le niveau d'acidité d'une solution. Cette acidité se définit au sens de Brönsted-Lewis, et traduit de ce fait les échanges de l'ion  $H^+$ . La mesure du pH d'une solution est réalisée par une électrode de verre. Cette électrode est constituée d'une membrane en verre spécial qui sépare

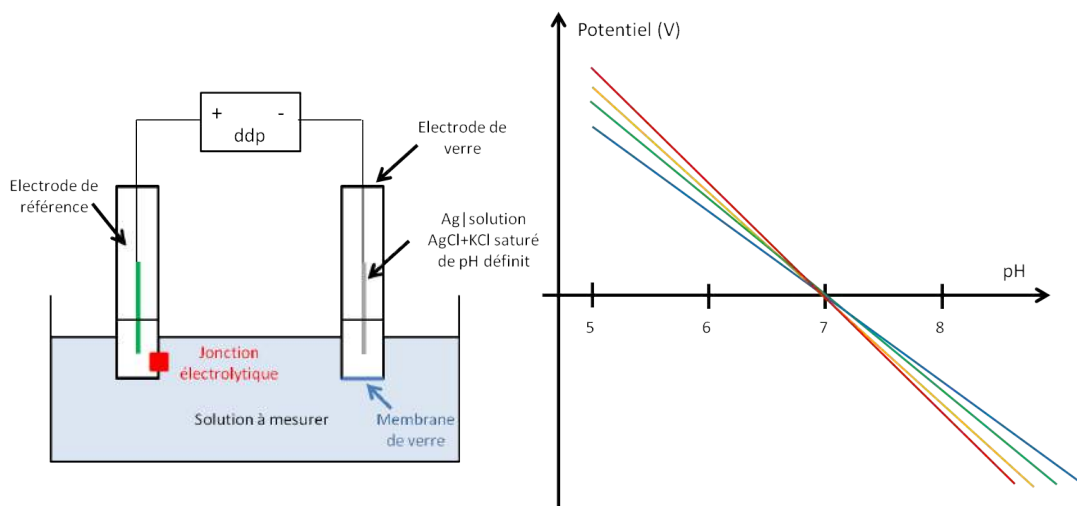


FIGURE 7.5 – A droite : schéma simplifié d'un montage potentiométrique de mesure de pH. A gauche : réponse d'une électrode de verre en fonction de la température pour une solution interne à pH=7 ; bleu : froid, rouge : chaud

une électrode de référence interne plongeant dans une solution de pH fixé, de la solution de pH inconnu dans laquelle le dispositif est plongé. Si on considère une cellule potentiométrique constituée d'une électrode en verre (figure 7.5 à gauche), d'une électrode de référence et d'une solution, le potentiel de la cellule s'écrit :

$$E_{cel} = E_{ref,e} + E_j + \Delta E_M + E_{ref,i} \quad (7.6)$$

Avec  $E_{ref,e}$  le potentiel externe de la référence,  $E_j$  le potentiel de jonction ionique entre la solution électrolytique de l'électrode de référence externe et la solution de pH inconnu,  $\Delta E_M$  la différence de potentiel entre la solution de référence interne de l'électrode de verre et la solution de pH inconnu,  $E_{ref,i}$  le potentiel de l'électrode de référence interne. Sur ces quatre termes, seul  $\Delta E_M$  est inconnu, les autres ne dépendent que des caractéristiques des électrodes. Or lorsque deux solutions d'activité  $a_{H^+}$  différentes occupent les deux espaces de part et d'autre d'une fine membrane de verre, il s'avère que :

$$\Delta E_M = 2,3 \frac{RT}{F} \log \frac{(a_{H^+})_1}{(a_{H^+})_2} \quad (7.7)$$

Dans le cas d'un montage potentiométrique de mesure de pH, une des concentrations est fixe, ce qui donne en, injectant dans 6.6 :

$$E_{cel} = Cte + 2,3 \frac{RT}{F} \log(a_{H^+})_1 = Cte - 2,3 \frac{RT}{F} pH \quad (7.8)$$

Une fois un étalonnage effectué, ce dispositif peut donc mesurer le pH de toute solution inconnue.

La température peut influencer la mesure du pH d'une solution. Si l'étalonnage d'une électrode de verre est effectuée à différentes températures, on obtient un faisceau de droites, telles que celles représentées sur la figure 7.5 à droite. Ces courbes passent toutes par un

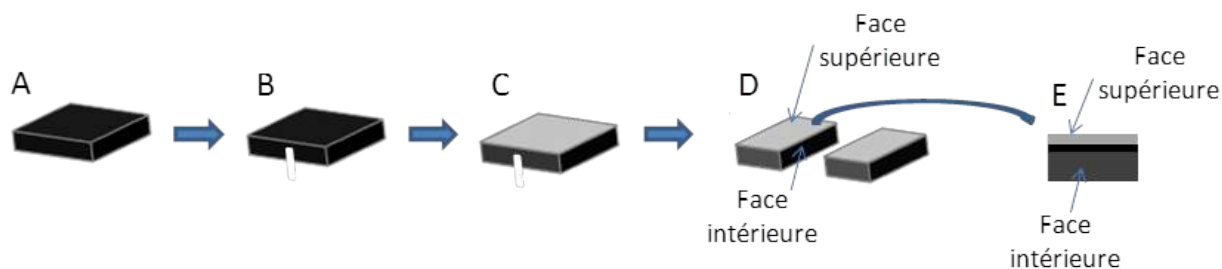


FIGURE 7.6 – A. Substrat C/C stade I2, B. Prédécoupe de l'échantillon, C. synthèse de nanostructures d'AlOOH + traitement thermique, D. partage de l'échantillon, E. observation au MEB de la face supérieure et de la face intérieure

même point, appelé point isopotential. En pratique, il est recommandé d'effectuer l'étalonnage ainsi que les mesures aux mêmes températures pour limiter l'erreur. Il est aussi possible d'évaluer le décalage, puisqu'un écart d'environ 0,01 unité de pH est observé par degré Celsius.

Dans notre étude l'électrode utilisée est l'inLab de Mettler Toledo, constituée du système électrochimique Ag/AgCl et d'un électrolyte sous forme de gel. Le pH-mètre de mesure est un Sevengo de Mettler Toledo, il est régulièrement étalonné sur trois points (pH=4, 7, 10) au cours de l'étude. Pour limiter les écarts dus à la température, les mesures du pH ne sont effectuées que dans l'intervalle [15 ;30°C]. Les valeurs de pH sont données avec une erreur de  $\pm 0,1$  unité de pH.

### 7.3.2 La microscopie électronique à balayage

Un microscope électronique à balayage (MEB) est un dispositif qui permet d'observer des échantillons avec une résolution de l'ordre du nanomètre. Deux détecteurs sont utilisés, un pour les électrons secondaires, qui permet de bien définir la topographie, un pour les électrons rétro-diffusés (back-scattered electrons detection, BSED), qui détecte les électrons réémis dans une direction proche de celle du faisceau. Le détecteur BSED permet d'obtenir un contraste en fonction du numéro atomique moyen des phases au détriment d'une moins bonne résolution.

L'observation de matériaux carbonés s'effectue sans difficulté car ils sont de bons conducteurs électriques.

Pour l'observation d'échantillons substrat plan C, deux zones sont distinguées. Le schéma de la figure 7.6 permet de bien visualiser les zones d'observation. La première est la face supérieure, opposée à celle du fond, pour laquelle la solution à proximité est facilement renouvelée et où des particules peuvent sédimenter. La seconde est la face intérieure, qui est observée après rupture en deux morceaux de l'échantillon, où un renouvellement plus limité de la solution à proximité de la surface se produit au cours de la synthèse des nanostructures.

Pour la caractérisation des échantillons fibreux et des matériaux éprouvette, deux méthodes sont adoptées. La première consiste à extraire des brins de fibres de carbone ou des fines plaquettes de composite (comme la préforme est pré-densifiée, le pyrocarbone intro-



duit crée une cohésion entre les fibres) et de les disposer sur un plot d'observation MEB à l'aide d'un scotch carbone. Cette préparation permet de bien voir la morphologie des dépôts ainsi que d'évaluer l'homogénéité de la répartition.

La seconde méthode consiste à découper un morceau d'environ  $5 \times 5 \times 2 \text{ mm}^3$  du composite, de l'enrober à l'aide d'une résine, puis de polir les deux faces à l'aide d'un appareillage adapté (Minimet 1000 Buehler). Une fois le morceau aminci jusqu'à  $1 \text{ mm}$  d'épaisseur, il est coupé en deux et la face sectionnée subit un polissage ionique à l'aide d'un "cross section polisher" de chez Jeol de référence SM-09010. Le polissage ionique se fait pendant 8h à 6kV (ions  $\text{Ar}^+$ ). En localisant précisément le polissage, il est possible d'obtenir une zone polie transverse à l'axe des fibres de  $0,5 \text{ mm}^2$  environ, ce qui permet de mieux visualiser l'interface fibre/dépôt que par la première méthode.

### 7.3.3 La microscopie électronique à transmission (MET)

A la différence du MEB, le faisceau d'électrons utilisé en MET traverse l'échantillon à analyser. De ce fait il est nécessaire que l'épaisseur de ce dernier soit comprise entre quelques dizaines et quelques centaines de nanomètres. Ainsi différents modes d'observations existent :

- le mode champ clair, qui permet d'obtenir des images contrastées. Seul le faisceau transmis traverse le diaphragme objectif.
- le mode champ noir, qui permet de sélectionner le faisceau diffracté
- le mode haute résolution, plusieurs voire tous les faisceaux diffractés participent à la formation de l'image et interfèrent dans le plan de l'écran.

Les lames minces sont obtenues en trois étapes. D'abord un échantillon est découpé à partir de l'éprouvette, préférentiellement dans une région où des fibres de l'axe z de la préforme sont transverses. Ensuite la lame mince est préparée par polissages successifs jusqu'à une épaisseur de  $100 \mu\text{m}$ . Enfin, elle subit un amincissement ionique qui permet de décapper la surface de manière progressive, jusqu'à la formation d'un trou dans l'échantillon. Les bords de ce trou sont les zones observables.

Les deux dernières étapes de la préparation sont délicates, car il y a des risques d'effondrement de la lame. Dans cette étude seuls les matériaux éprouvettes, qui sont densifiés sont caractérisés par ce moyen. Par ailleurs les préparations de lames minces ainsi que les analyses des résultats sont longues c'est pourquoi un nombre limité d'échantillon est préparé au cours de cette étude.

L'intérêt de l'analyse MET à partir de coupes transversales de fibres entourées de matrice réside dans le fait qu'elle permet de renseigner sur l'état de cohésion des différentes interfaces formées au cours de l'élaboration du composite, à savoir l'interface fibre matrice et les deux interfaces céramique|matrice générées par l'introduction d'un dépôt de céramique.

Le MET utilisé dans cette étude est un MET CM30ST (LaB6 - 300kV) de chez Philips. Il permet aussi de réaliser de la diffraction électronique par aire sélectionnée. La diffraction électronique est une technique qui permet d'obtenir des informations sur une zone très locale cristalline ou semi-cristalline. Une partie du faisceau d'électrons incident, au contact de l'échantillon, est diffractée. La transformée de Fourier du rayon émergent permet l'obtention de clichés de diffraction électronique. Sur ces clichés les nœuds du réseau dans l'espace réciproque des phases cristallines de l'échantillon apparaissent.

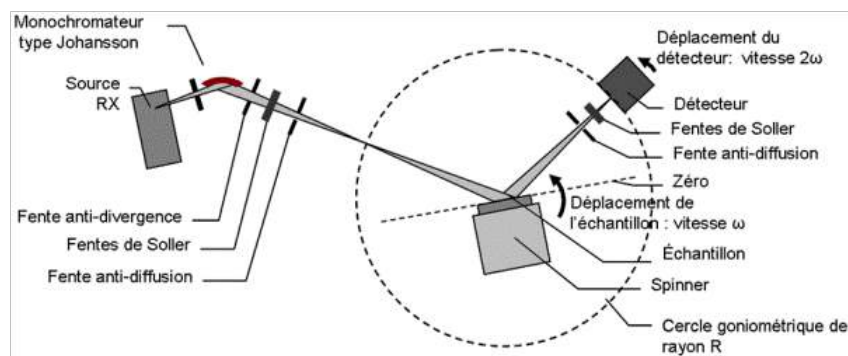


FIGURE 7.7 – Principe de la diffraction des rayons X pour un dispositif theta – 2theta en géométrie Bragg-Brentano avec monochromateur avant

Les motifs du diagramme de diffraction dépendent de plusieurs choses, en particulier de l'orientation du faisceau incident par rapport à l'échantillon, appelée axe de zone. Celle-ci engendre soit une interférence constructive soit une extinction pour chaque domaine cristallin de la zone irradiée.

L'obtention et le dépouillement d'un cliché de diffraction électronique s'effectuent en plusieurs étapes. Dans un premier temps l'imagerie TEM permet d'identifier une zone d'intérêt. Puis l'orientation de l'échantillon est modifiée jusqu'à l'obtention d'un axe de zone de haute symétrie. Quand cela est possible des clichés pour différents axes de zones sont pris. Enfin l'identification des domaines cristallins à partir des diffractogrammes se fait à l'aide de la connaissance de la structure cristalline observée ainsi que d'un logiciel de simulation de clichés. Plus de détails sur la diffraction électronique sont donnés dans l'article de Portier *et al* [132].

### 7.3.4 La diffraction des rayons X

L'appareil utilisé dans cette étude est un diffractomètre D8 advance de chez Bruker, qui peut travailler en mode Bragg Brentano ou en faisceau parallèle. Le dispositif est équipé d'un tube à rayons X avec une anticathode de cuivre dont la longueur d'onde caractéristique de la transition  $K_\alpha$  est sélectionnée grâce à un filtre de nickel qui absorbe la radiation  $K_\beta$ . Un schéma général de la diffraction des rayons X dans le cas d'un dispositif en mode Bragg Brentano est visible sur la figure 7.7. En sortie de la source, le rayon passe à travers un diaphragme d'ouverture (fente anti-divergence), puis une fente de Soler afin de limiter la divergence verticale et enfin une fente anti-diffusion. Après avoir été diffracté sur l'échantillon, le rayon passe aussi par une fente anti-diffusion et une fente de Soler avant d'être récolté par le détecteur.

Toutes les poudres caractérisées dans cette étude sont au préalable séchées 24 heures à 100°C en étuve et broyées avant d'être mises sur le porte échantillon. Les spectres sont enregistrés entre 10 et 90° avec un pas de 0,0091° en  $2\theta$  et un temps de comptage de 0,3s par pas. Le réglage de la hauteur d'échantillon  $z$  se fait par étalon interne de silicium, ce qui assure une précision de  $\pm 0,005^\circ$  pour  $2\theta$ .

# Conclusion

La méthodologie choisie pour explorer le procédé d'élaboration des dépôts de bohémite sous forme nano-structurée puis l'adapter à la synthèse au sein d'un composite C/C a été présentée. Le travail débutera sur des petits échantillons pour déterminer les paramètres pertinents du procédé puis portera sur des échantillons plus volumineux. Les moyens qui serviront à caractériser les échantillons et les matériaux tout au long de la démarche expérimentale ont été brièvement décrits. Ils serviront en particulier à suivre l'évolution de la morphologies de la bohémite en fonction des conditions de synthèse.





# Chapitre 8

## Étude des paramètres du procédé et élaboration des matériaux

Dans ce chapitre nous allons détailler les expérimentations qui ont permis d'étudier le procédé de dépôt d'alumine par croissance chimique en phase aqueuse puis d'élaborer des matériaux éprouvettes.

Pour la synthèse de dépôts de céramique par voie liquide, l'approche qui consiste à travailler sur substrat plan ou wafer est fréquemment utilisée. Les essais à petite échelle et sur échantillons simples permettent de distinguer l'influence des différents paramètres sur la nature de l'espèce produite. Cette approche est détaillée dans une première section consacrée à la paramétrisation du procédé. Puis dans une seconde sous partie le procédé est adapté à l'élaboration au sein d'une préforme fibreuse densifiée au stade I1. Enfin dans une dernière section nous expliquons comment les matériaux éprouvettes sont fabriqués.

### 8.1 Étude paramétrée de l'élaboration de nanostructures sur substrat plan

#### 8.1.1 Paramétrage du procédé

##### 8.1.1.1 Définition du domaine expérimental

Dans le sixième chapitre, les aspects théoriques généraux de la stabilisation de nanoparticules d'oxyde en solution ont été présentés et illustrés par un diagramme de pH définissant des domaines de stabilité (figure 6.12). Sur la figure 8.1 un diagramme similaire mais spécifique à la bohémite a été tracé. Il est rappelé que dans le domaine acide, le point de tension interfaciale nulle PZIT s'écrit selon Vayssieres [1] :

$$PZIT = PZC + 2.46 + 2\log\sigma_{max} + \log I \quad (8.1)$$

Dans le chapitre 6 il a aussi été vu que le PZC de la bohémite varie entre un pH de 7,7 et 9,4 selon l'auteur, les conditions de synthèse et la méthode de mesure (cf le tableau 6.1 du chapitre 1). La charge maximum de surface ( $\sigma_{max}$ ) est de  $1,3 \text{ C.m}^{-2}$ . Le PZIT est donc compris entre :

$$PZIT = 5 + \log I \text{ et } PZIT = 6,7 + \log I \quad (8.2)$$

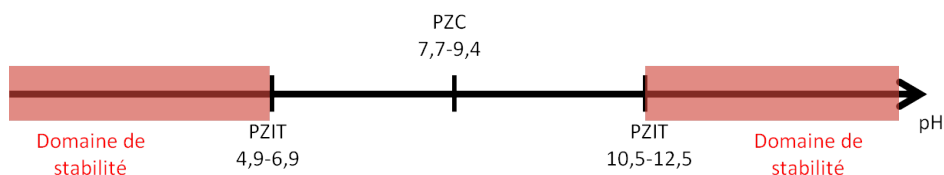


FIGURE 8.1 – Diagramme pH des zones de stabilité thermodynamique de nanoparticules de bohémite

Échantillon	Substrat	[Al]	[HMTA]	T (°C)	t (h)	pH <sub>i</sub>	Ajustement pH	pH <sub>f</sub>
Préliminaire1	wafer Si	0,1M	0,1M	160	2	3,8	-	4,2
Préliminaire2	wafer Si	0,1M	0,1M	160	24	1	1mL HCl	2

TABEAU 8.1 – Paramètres d’expériences faites sur wafer de silicium des échantillons illustrés en figure 8.2

La force ionique du milieu de notre étude varie entre 0,7 et 1,4. Ainsi le PZIT en conditions acides et basiques de la bohémite tel qu’il est évalué dans l’équation 8.2 se situe dans les intervalles de pH [4,9 ; 6,9] et [10,5 ; 11,5] respectivement. Nous venons ainsi de définir les domaines de pH initial dans lesquels il faut travailler pour espérer synthétiser des nano-structures de bohémite (figure 8.1).

Les autres paramètres qui entrent en jeu lors du procédé sont la température, les concentrations en espèces réactives (HMTA -Hexaméthyltétramine- et nitrate d’aluminium nona-hydraté) ainsi que la durée de la chauffe en autoclave.

Dans les différentes études citées au cours du chapitre six sur la synthèse de nano-structures de bohémite en solution aqueuse [92, 117–121] les températures des expériences varient entre 140 et 240°C pour des durées de 5 à 168 heures d’expérimentation, les concentrations de départ des espèces aluminées en solution sont de l’ordre de 0,1 à 1,6 M. Nous allons argumenter pour définir des domaines d’expérimentation.

Dans ces travaux il est souvent observé qu’augmenter la température de synthèse et/ou la durée du procédé entraîne une augmentation de la cristallinité du produit. Cependant, dans notre dispositif de travail (autoclave Φ83) la qualité du téflon limite la température maximale d’utilisation à 160°C. Comme le procédé doit ensuite être adapté dans une préforme fibreuse de carbone, il faut limiter au maximum la formation de précipités d’aluminium lors de la préparation de la solution, pour favoriser au mieux la quantité de dépôt qui se forme à l’intérieur de la préforme. Cette contrainte limite donc le domaine de travail aux faibles concentrations.

A ce stade, une série d’expériences préliminaires a été réalisée pour affiner le choix des domaines et les paramètres testés sont regroupés dans le tableau 8.2. Il a ainsi été observé que les essais réalisés à pH initial dans le domaine basique du diagramme de stabilité n’ont jamais abouti à la formation de nano-structures. De plus d’après la littérature les particules présentant des rapports d’aspect (rapport entre la plus grande et la plus petite dimension, L/l dans le cas de structure de type nano-fibres) les plus importants sont en général générées à pH acide (entre 3 et 5), nous nous sommes donc limités au domaine acide de la figure 8.1

Substrat	[Al]	[HMTA]	T (°C)	t (h)	pH <sub>i</sub>	dépôt nanostructuré
wafer Si	0,1M	0,1M	160	2	9,5	non
wafer Si	0,1M	0,1M	95	2	10,6	non
wafer Si	0,08M	0,08M	160	2	10,9	non
wafer Si	0,1M	0,1M	95	2	3,8	très peu
wafer Si	0,1M	0,1M	160	2	0,5	non
wafer Si	0,1M	0,1M	160	2	3,8	oui
wafer Si	0,1M	0,1M	160	24	1	oui
wafer Si	0,1M	0,1M	160	4	3,8	oui
wafer Si	0,1M	0,1M	160	8	3,7	oui

TABLEAU 8.2 – Paramètres d’expériences non concluantes faites sur wafer de silicium

pour la suite de l’étude. Enfin lorsque le pH initial est trop bas, là non plus aucun dépôt ne se forme.

Des essais à basse température ont aussi été réalisés et très peu voire aucune croissance de nano-structure y est observé. Cette température constitue donc un seuil minimal pour le paramétrage en température.

Pour compléter le paramétrage du procédé, les conditions de deux expériences pertinentes sont présentées au tableau 8.1. La figure 8.2 présente des micrographies MEB pour ces deux expérimentations. Le premier échantillon (figure 8.2(a)) est élaboré sans ajustement du pH initial pendant deux heures à 160°C. Le pH varie peu pendant le procédé et l’observation au MEB révèle des nano-fibres assez éparpillées, de formes et dimensions variables (quelques centaines de nanomètres de longueur pour 10 à 50 nm de diamètre).

Pour le second échantillon, les concentrations en réactifs sont identiques à celles de l’essai 1 mais le pH initial a été ajusté à 1 par ajout d’acide chlorydrique et la durée portée à 24h. Il est visible sur les micrographies MEB de la figure 8.2 (b) que le dépôt obtenu est très homogène, avec une densité de surface de dépôt plus élevée que celle observée pour l’échantillon préliminaire1. Ce dépôt est constitué, comme nous pouvons le voir sur l’image à fort agrandissement, d’agglomérats de nanofibres très fines (quelques dizaines nanomètres de diamètre) de longueurs comprises entre 800 nm et 2 µm de longueur. Le rapport d’aspect pour ce second échantillon atteint presque de 100 et est donc beaucoup plus élevé que pour l’échantillon préliminaire1.

Pour mieux caractériser ce résultat, l’échantillon préliminaire2 est découpé à la scie à fil et la section transverse est observée au MEB. L’image de la figure 8.3 indique que les nanostructures se sont développées dans des directions aléatoires par rapport au substrat.

De ces expériences il apparaît donc que les longues durées favorisent une quantité importante de dépôt (la réaction du procédé n’est pas totale pour les temps courts). De plus les essais à plus faible pH initial que ceux qui sont rapportés dans la bibliographie peuvent être favorables à l’obtention de nanostructures intéressantes.

Par ailleurs nous avons vérifié qu’à conditions égales, le dépôt de nanostructures est indépendant du substrat (wafer de silicium ou substrat plan carbone). La suite du travail s’effectue donc sur des substrats plans de carbone proches en composition des composite C/C au stade II.



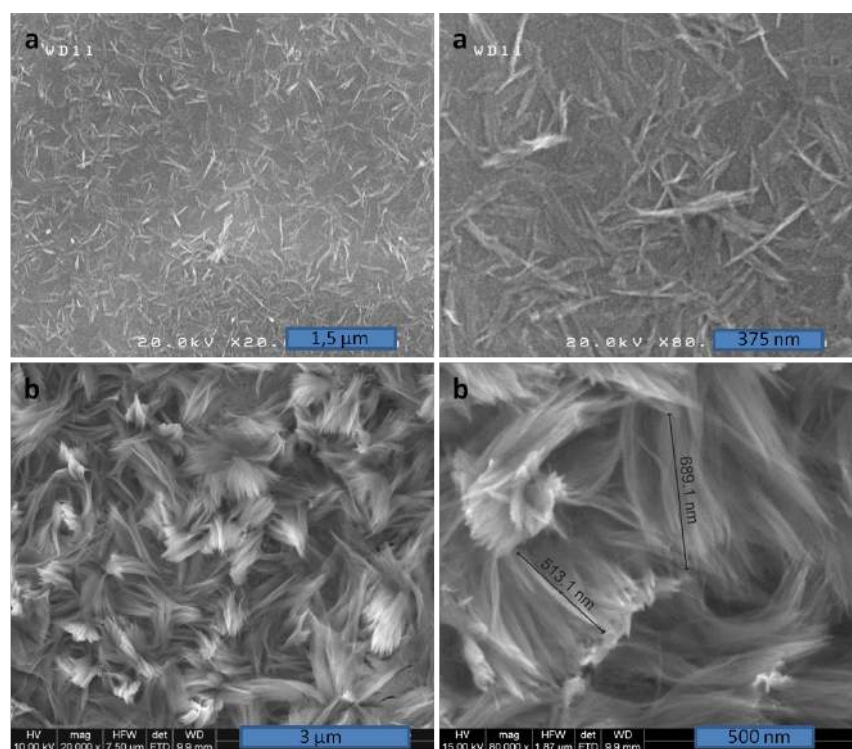


FIGURE 8.2 – Micrographies MEB en électrons secondaires de nano-structures de bohémite sur wafer de silicium (a) échantillon préliminaire 1 (b) échantillon préliminaire 2

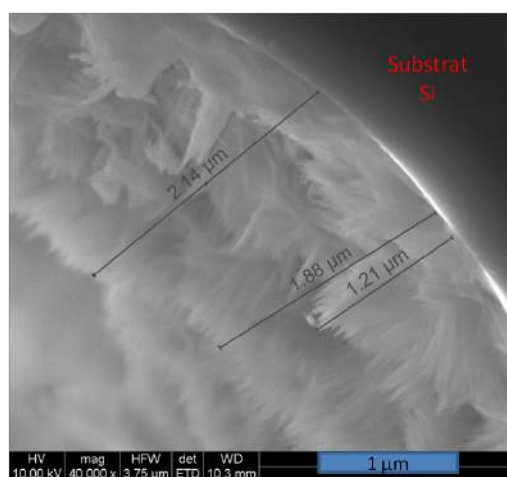


FIGURE 8.3 – Micrographie MEB en électrons secondaires de la section transverse de l'échantillon préliminaire 2

Paramètre	Données de la littérature	Indication essais préliminaires	Domaine de l'étude
pH <sub>i</sub>	pH <sub>i</sub> <6,9 ou pH <sub>i</sub> >10,5	pH <sub>i</sub> très acide fonctionne	pH <sub>i</sub> =1 à 4
T	140 à 240 °C	T > 90°C, T <sub>max</sub> =160°C	130 et 160°C
durée (t)	5 à 168 h	durées longues plus favorables	16 à 32 h
[Al]	0,1 à 1,6 M	difficulté à dissoudre les concentrations trop élevées	0,1 à 0,2 M
[HMTA]	rapport 1 :2 à 2 :1 vis à vis de l'aluminium	-	0,1 à 0,2 M

TABLEAU 8.3 – Données qui définissent le domaine expérimental de l'étude pour les principaux paramètres du procédé

En résumé, l'étude bibliographique, la prise en compte des contraintes de matériel ou d'application ainsi que les expériences préliminaires ont permis de choisir de manière réfléchie le domaine expérimental de l'étude. Celui-ci est précisé au tableau 8.3.

#### 8.1.1.2 Plan d'expériences sur substrat plan carbone

A ce stade la démarche adoptée est la mise en place d'une série d'essais assimilable à un plan d'expériences à deux niveaux associés à chacun des facteurs, dans le but de définir l'influence de cinq paramètres : la température de travail T, la durée du procédé t, le pH initial (pH<sub>i</sub>) et les concentrations en HMTA ([HMTA]) et en nitrate d'aluminium ([Al]). Cette série d'expériences donne donc une matrice factorielle fractionnaire de 16 essais.

Pour chaque paramètre, la définition des niveaux plus et moins s'effectue en accord avec le tableau 8.3, ainsi que de manière à avoir une expérience dans des conditions très similaires à celles de l'échantillon préliminaire<sup>2</sup>, dont le résultat était très intéressant : cela correspond à l'expérience n°2 du tableau 8.4.

### 8.1.2 Résultats du plan d'expérience

#### 8.1.2.1 Caractérisation des produits

La deuxième moitié du tableau 8.4 regroupe les principaux résultats de ces expériences. Le pH final de la solution est indiqué et la présence ou non d'un dépôt ainsi que sa nanostructures y sont aussi signalées. Par ailleurs l'évolution de la consommation d'aluminium en solution est aussi évaluée. Celle-ci se calcule de la manière suivante : la variation de masse des échantillons donne la quantité transformée en dépôt, tandis que la masse de résidu de précipité donne la quantité transformée en milieu homogène.

La première remarque est que seule la moitié des essais a généré un dépôt : en particulier peu de ceux dont le pH initial était de 1 ont abouti à des nanostructures (2/8) alors que tous ceux partant d'un pH de 4 y ont abouti (8/8). Ensuite la présence de précipités dans la solution signifie systématiquement qu'un dépôt de nanostructures existe et inversement.

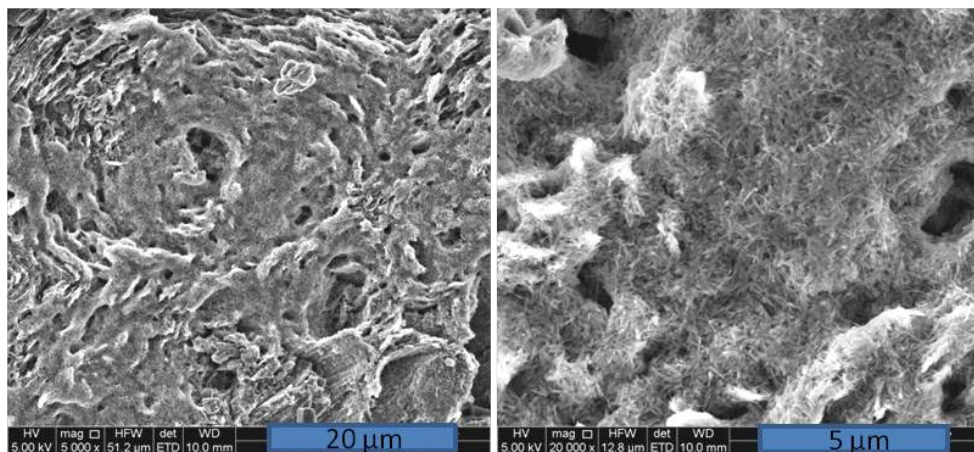
Essai	T (°C)	pH <sub>i</sub>	[Al]	[HMTA]	t (h)	pH <sub>f</sub>	nanostructure	Consommation (%)
1	130	1,0	0,1M	0,1M	32	0,5	non	0
2	160	1,0	0,1M	0,1M	16	0,7	non	0
3	130	4,0	0,1M	0,1M	16	6,1	oui	100
4	160	4,0	0,1M	0,1M	32	7,1	oui	100
5	130	1,0	0,2M	0,1M	16	1,8	non	0
6	160	1,0	0,2M	0,1M	32	1,9	non	0
7	130	4,0	0,2M	0,1M	32	3,2	oui	31
8	160	4,0	0,2M	0,1M	16	2,7	oui	83
9	130	1,0	0,1M	0,2M	16	3,5	oui	3
10	160	1,0	0,1M	0,2M	32	1,1	non	0,7
11	130	4,0	0,1M	0,2M	32	7,9	oui	100
12	160	4,0	0,1M	0,2M	16	8,0	oui	100
13	130	1,0	0,2M	0,2M	32	2,1	non	1
14	160	1,0	0,2M	0,2M	16	3,3	oui	3
15	130	4,0	0,2M	0,2M	16	6,6	oui	100
16	160	4,0	0,2M	0,2M	32	7,2	oui	100

TABLEAU 8.4 – Plan d’expériences pour les essais sur substrat plan carbone

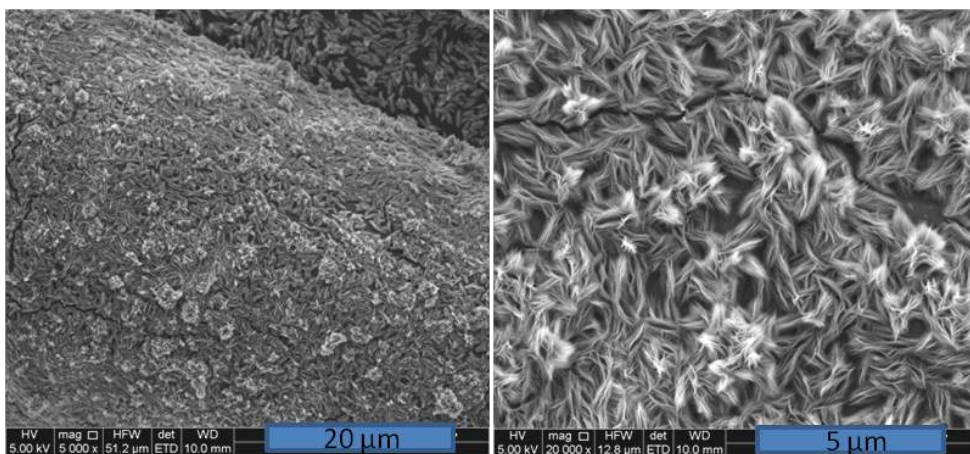
Comme cela est expliqué sur le schéma de la figure 7.6 dans la partie méthodologie, le substrat permet d’observer deux zones à l’aide du MEB : la face supérieure et la face intérieure. Au cours du procédé, le confinement de la seconde zone limite l’accessibilité de la solution et le renouvellement des réactifs. C’est l’observation de cette face intérieure qui est privilégiée : cette zone est plus représentative pour la suite de l’étude. En effet elle correspond mieux au phénomène de précipitation d’une solution confinée au sein d’une porosité d’un échantillon fibreux.

Les surfaces où les dépôts sont observés correspondent soit à du carbone matriciel, soit à du carbone de fibre, soit aux deux. Dans tous les cas la forme du dépôt observé est indépendante de la zone du composite.

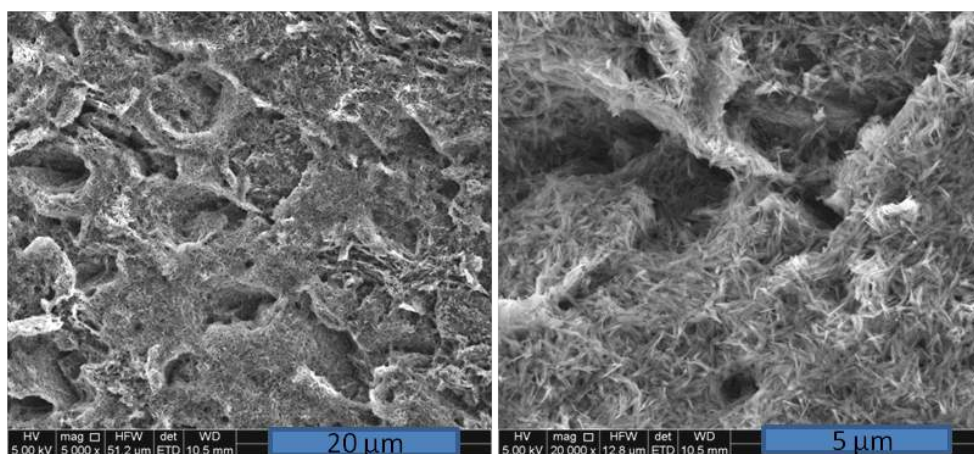
Par exemple la figure 8.4 montre dans le cas des trois expériences 4, 14 et 16 (figures 8.4(a), 8.4(b) et 8.4(c) respectivement) des micrographies MEB des nanostructures obtenues après traitement thermique des échantillons. Ces images montrent différentes morphologies de nanostructures représentatives de la diversité obtenue au cours des 16 essais. Les échantillons 4 et 16 montrent des agglomérats de nano-bâtons, dont les contours sont mieux définis et le rapport d’aspect plus grand dans le cas de la manipulation 16. L’expérience 14 montre un dépôt constitué d’un réseau de nano-feuilles (plans de plusieurs centaines de nanomètre de longueur et largeur mais de quelques dizaines de nanomètres d’épaisseur).



(a) essai 4



(b) essai 14



(c) essai 16

FIGURE 8.4 – Micrographies MEB en électrons secondaires de la face intérieure des échantillons correspondants aux expériences 4, 14 et 16

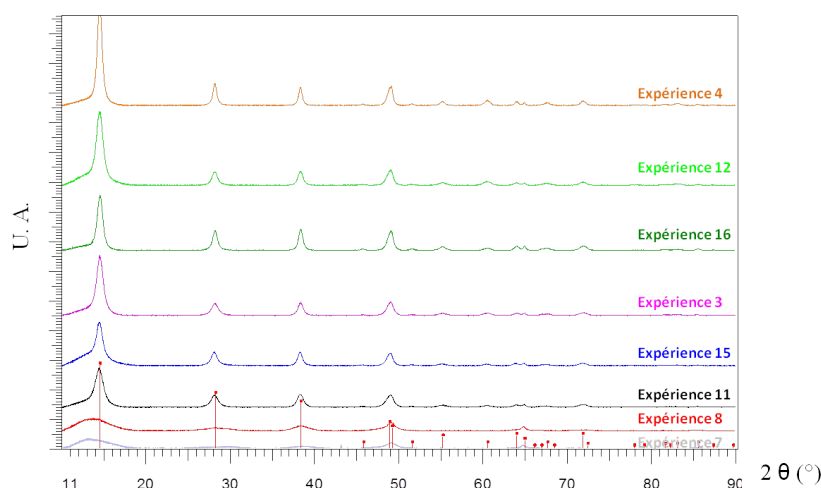


FIGURE 8.5 – Diffractogrammes par rayons X de précipités obtenus après plusieurs expériences

Lorsque le précipité formé dans la solution est en quantité suffisante, on peut l'analyser par DRX. Les diffractogrammes obtenus pour sept essais du plan d'expériences sont présentés à la figure 8.5. On vérifie que le produit formé est bien de la bohémite. Le taux de cristallinité varie d'un échantillon à l'autre et est particulièrement élevé pour les expériences 4 et 12. De plus de manière générale la largeur des pics est importante ce qui est caractéristique de la présence de cristaux de petite taille.

### 8.1.2.2 Morphologie des dépôts

Le point central de ce plan d'expériences est de caractériser la morphologie du dépôt en fonction des paramètres du procédé. La réponse expérimentale obtenue en MEB est qualitative, ce qui rend difficile une hiérarchisation des résultats. Pour contourner ce problème un indice morphologique (IM) a été construit de la manière suivante.

Trois critères de forme et de taille sont choisis : la morphologie (M), la longueur des particules (L) et le rapport d'aspect (R). Les tableaux de la figure 8.6 donnent les coefficients associés aux critères, alors que le tableau 8.5 présente les indices morphologiques obtenus pour les expériences ayant abouti à la formation de nanostructures. L'indice morphologique associé à une nanostructure donnée est la somme des trois critères définis précédemment :  $IM=R+L+M$ .

Deux enseignements sont extraits du tableau 8.5 : lorsqu'il y a eu un dépôt, celui-ci a forcément un caractère nanométrique (pas de dépôt couche uniforme de type sol gel) puisque l'indice M est systématiquement de 2 ou 3. De plus, le coefficient L a fréquemment une valeur de 4 (sauf pour les expériences 11, 12 et 16) ce qui indique qu'au moins une dimension des nanostructures formées atteint  $0,5 \mu m$ .

La figure 8.7 illustre la morphologie observée au MEB lorsque l'indice est élevé ou faible (a ou b respectivement). Dans le cas de l'expérience 15 (figure 8.7(a)) le dépôt est constitué de nano-bâtons bien formés et uniformes avec des longueurs de l'ordre du micromètre. Au contraire pour l'expérience 9 (figure 8.7(b)) le dépôt a un aspect que nous pourrions qualifier



	Couche	Grain	nanostructures non homogènes	nanostructures homogènes
M	0	1	2	3

(a) Barème attribué pour la morphologie

	0-5	5-20	>20
R	0	2	4

(b) Barème attribué pour le rapport d'aspect

	<50 nm	50-500 nm	>500 nm
L	0	2	4

(c) Barème attribué à la longueur

FIGURE 8.6 – Tableaux de barème d'indice morphologique (IM)

Exp	M	R	L	IM
3	3	2	4	9
4	2	2	4	8
7	3	0	4	7
8	3	0	4	7
9	2	0	4	6
11	3	4	2	9
12	2	0	2	4
14	2	0	4	6
15	3	4	4	11
16	2	4	2	8
préliminaire 2	3	4	4	11

TABEAU 8.5 – Indice morphologique associé à chacune des expériences présentant des nanostructures

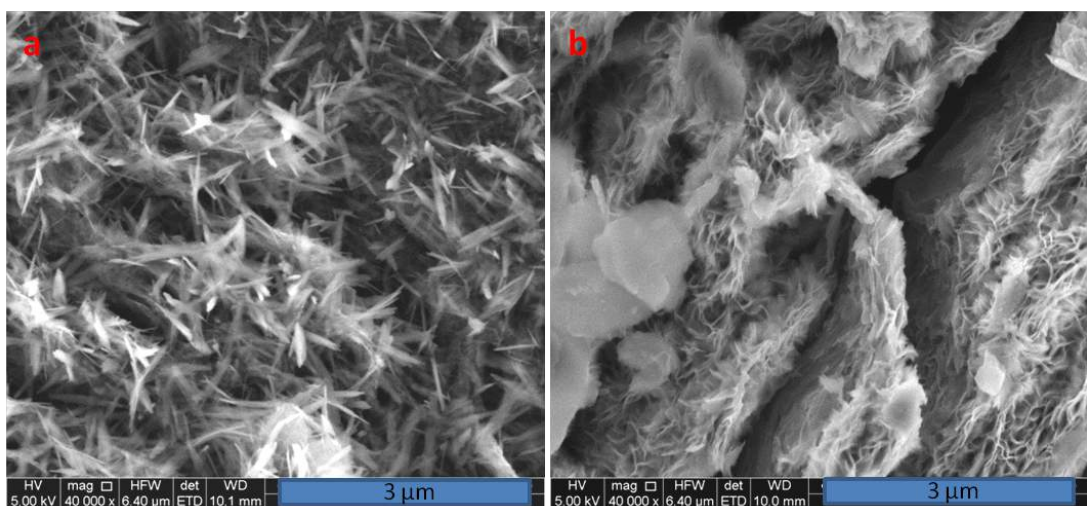


FIGURE 8.7 – Images MEB en électrons secondaires d'exemples illustrant les indices associés à la morphologie (a) nanostructures avec un indice morphologique élevé (expérience 15) IM=11 (b) nanostructures avec un indice morphologique faible (expérience 9) IM=6

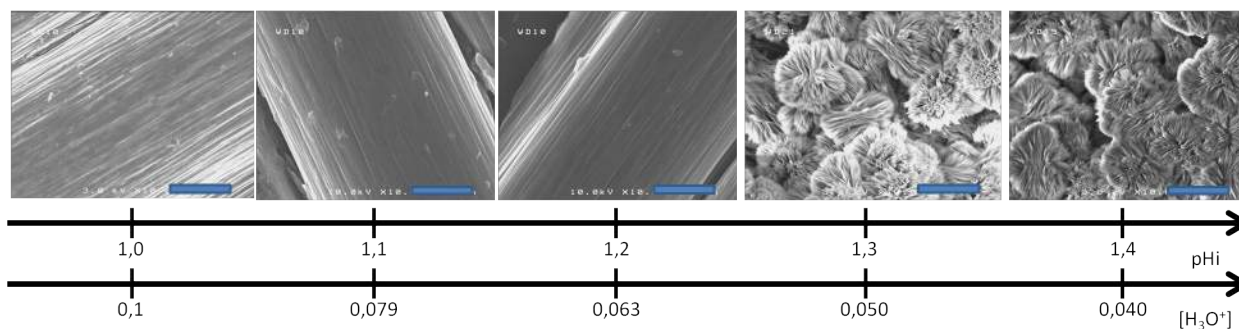


FIGURE 8.8 – Images MEB en électrons secondaires des dépôts obtenus sur substrat carbone en fonction du pH initial et de la concentration en ions  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Paramètres de manipulation :  $T = 160^\circ\text{C}$ ,  $t = 24\text{h}$ ,  $[\text{HMTA}] = [\text{AlNO}_3] = 0,1\text{M}$  ; La barre d'échelle fait  $3\ \mu\text{m}$

de "corail" avec de temps en temps la présence de gros grains, comme ceux visibles sur la partie gauche de la micrographie MEB.

### 8.1.3 Discussion des liens paramètres-morphologies

#### 8.1.3.1 Influence du pH initial

L'analyse des résultats du plan d'expérience a permis de dégager des conditions favorables à un dépôt de nanostructures. Il s'avère que le pH initial impacte fortement le résultat de l'essai : la plupart des essais à  $\text{pH}_i$  faible n'ont pas abouti à la formation de dépôt. Ces résultats, en particulier l'expérience n°2, sont en contradiction avec l'expérience préliminaire2 qui dans des conditions semblables avec un pH initial de 1 a donné un dépôt à fort IM (voir figure 8.2(b)). Il a été nécessaire de réaliser des essais complémentaires afin de soulever ces contradictions.

En partant des conditions de l'expérience préliminaire 2, l'essai a été répété en augmentant progressivement le pH initial de la solution mais cette fois-ci en travaillant sur substrat carbone. Les micrographies MEB de la figure 8.8 montrent l'évolution des dépôts générés en fonction du pH initial. L'importance du pH initial est clairement mise en avant sur ce schéma : il existe un seuil de pH à partir duquel les nanostructures se forment. Sa valeur est de 1,3 pour des concentrations de 0,1 M en réactifs, ce qui correspond à une concentration en  $\text{H}_3\text{O}^+$  de 0,05 M.

L'explication proposée est qu'à très faible pH, la concentration en ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  est tellement élevée que les ions hydroxydes libérés lors de la décomposition de l'HMTA n'ont pas le temps de réagir avec l'aluminium pour former la bohémite et sont immédiatement consommés. Une observation renforce cette hypothèse : les deux expériences du plan qui ont fonctionné à  $\text{pH}_i = 1$  ont un niveau supérieur en concentration de HMTA. Il est envisageable que pour ces essais la quantité d'ions hydroxydes libérée ait été suffisante pendant la réaction.

Expérience	T (°C)	pH <sub>i</sub>	[Al]	[HMTA]	t (h)	IM	type de morphologie
S1	160	4,0	0,2M	0,1M	16	7	2D
S2	130	4,0	0,1M	0,2M	32	9	1D
S3	130	4,0	0,2M	0,2M	16	11	1D
S4	160	1,4	0,1M	0,1M	24	11	1D

TABLEAU 8.6 – Jeux de paramètres sélectionnés pour la suite de cette étude

### 8.1.3.2 Influence des autres paramètres

L'influence des quatre autres paramètres est de moindre importance que celle du pH :

- Pour les expériences ayant abouti à la formation de nano-structures, l'IM est plus élevé pour le niveau bas de température (130°C). Une explication peut être qu'à plus faible température la cinétique de nucléation est plus lente ce qui favorise la croissance monodirectionnelle.
- Une augmentation de la concentration des réactifs est associée à une augmentation de la quantité de nano-structures déposées ainsi qu'à une amélioration de l'IM.
- La durée de traitement n'est pas directement corrélée à la quantité de nano-structures déposées.

### 8.1.3.3 Sélection de jeux de paramètres

Le choix de jeux de paramètres pour la suite se fait à partir de l'indice morphologique ainsi que du type de dépôt obtenu. En effet nous jugeons pertinent de choisir un jeu de conditions formant un dépôt de type nano-mur (structure 2D), en plus de dépôts formant des structures 1D (nano-fibres ou nano-bâtons). Le tableau 8.6 regroupe les quatre jeux de paramètres choisis (appelés sélections 1 à 4 ou S1-S4 par la suite). La figure 8.9 montre une micrographie MEB de chaque dépôt associé.

En résumé l'analyse complète du plan d'expériences n'a pas pu être menée comme prévu initialement. En effet l'utilisation des interactions pour optimiser le procédé serait faussée par les réponses nulles des essais fait à pH initial au niveau moins ( $\text{pH}_i=1$ ). Il n'est donc pas possible de définir les jeux de paramètres les plus favorables. Cependant des jeux de paramètres favorables sont identifiés. L'autre résultat majeur de cette sous-partie est l'affinement du domaine de manipulation vis-à-vis du pH : un seuil bas de  $\text{pH}_i$  a été identifié et ajouté au domaine de stabilité préalablement calculé (figure 8.10). Le tableau 8.7 récapitule les principaux enseignements de l'étude paramétrée.



Paramètre	Influence	Recommandation
pH <sub>i</sub>	si trop bas, pas de dépôt	pH <sub>i</sub> > 1,4
Température	température basse légèrement plus favorable	130°C
Concentration en Aluminium	forte concentration favorable à un dépôt important	0,2 M ou plus
Concentration en HMTA	forte concentration plutôt favorable	adapter à la concentration en aluminium
Durée	courte durée plus favorable	temps court pour limiter la durée du procédé

TABLEAU 8.7 – Principales conclusions de l'étude paramétrée

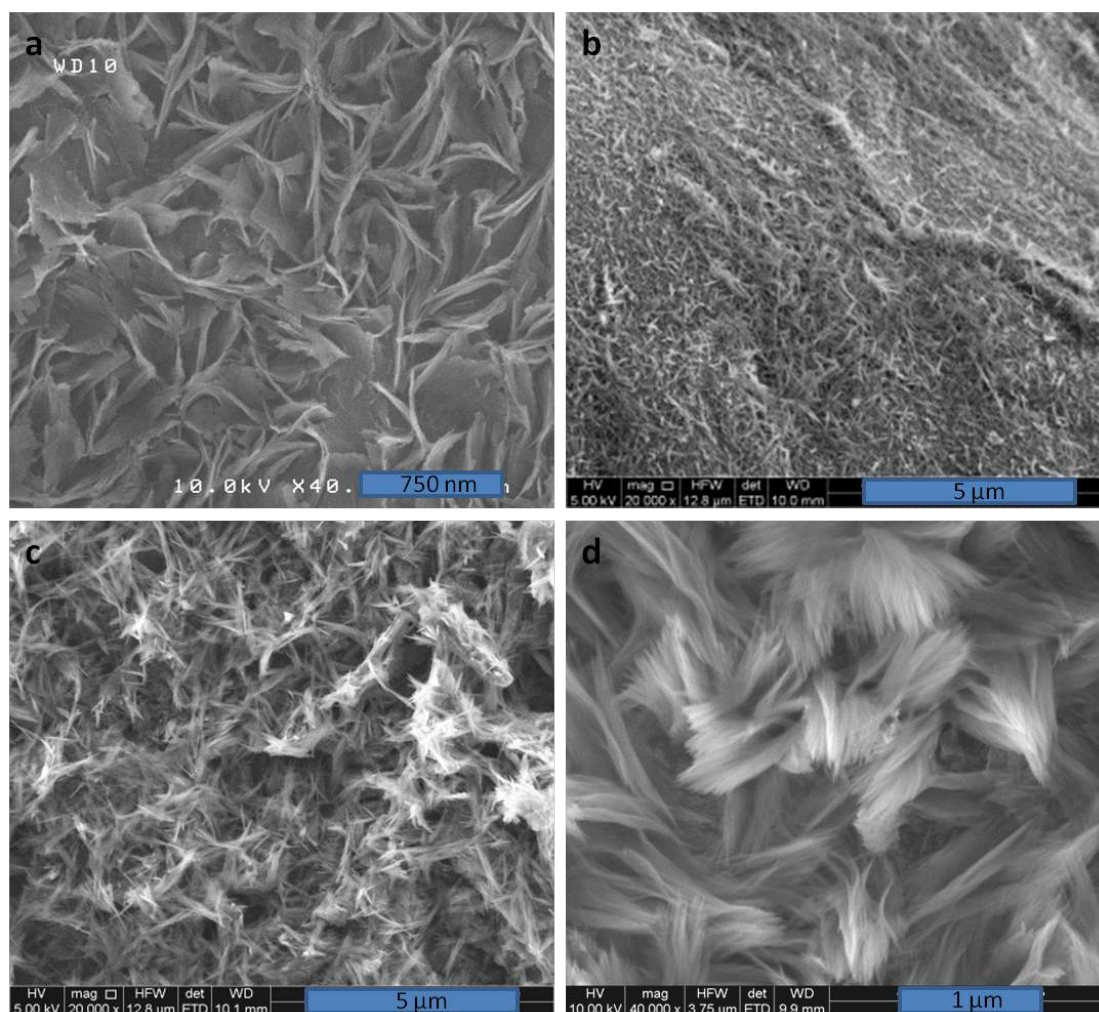


FIGURE 8.9 – Récapitulatif de la morphologie des nanostructures pour les conditions sélectionnées (images MEB en électrons secondaires) (a) Illustration S1 (b) Illustration S2 (c) Illustration S3 (d) Illustration S4

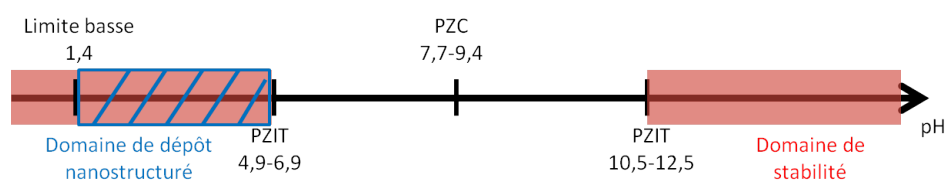


FIGURE 8.10 – Domaine du pH initial de manipulation déterminé à la fois par l'aspect thermodynamique mais aussi par l'existence d'un pH bas limite

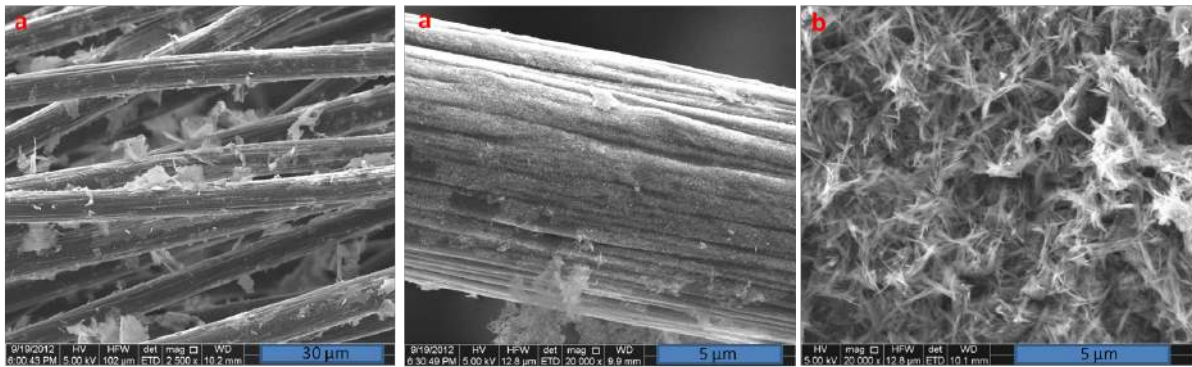


FIGURE 8.11 – Images MEB en électrons secondaires des dépôts formés dans les conditions S3 (a) Résultat obtenu à cœur préforme (b) Résultat obtenu sur substrat plan

## 8.2 Synthèse dans une préforme tridimensionnelle de fibres de carbone pré-densifiée

### 8.2.1 Problématique d'un substrat tridimensionnel de carbone fibreux

#### 8.2.1.1 Dépôt à cœur de préforme

Le transfert du procédé d'un substrat plan carbone à un matériau éprouvette s'est fait par une étape intermédiaire de synthèse au sein de préformes de fibres de carbone de petites tailles densifiées au stade II1, de taille compatible avec les autoclaves  $\Phi 83$ . A partir des jeux de paramètres sélectionnés, le procédé est appliqué sur échantillon fibreux en ajoutant avant la mise en autoclave une étape d'imprégnation sous vide primaire des préformes par la solution de manière à favoriser la pénétration de la solution au cœur de la préforme.

La figure 8.11 compare l'état de surface de fibres prélevées à cœur d'un échantillon fibreux élaboré dans les conditions S3 (a) à ce qui a été obtenu sur substrat plan carbone (b) dans des conditions identiques. On constate que, à cœur de préforme, le dépôt est quasi inexistant, tandis que pour des fibres prélevées proches de la surface on observe la présence d'un dépôt de morphologie similaire à celle obtenue sur substrat plan de carbone.

Deux hypothèses sont proposées pour expliquer ce phénomène :

- Celui-ci est dû à un problème de diffusion des espèces réactives à cœur, phénomène souvent rencontré dans le cadre de densification de préformes fibreuses par CVI. L'appauvrissement de la phase gazeuse au cours de sa diffusion dans la préforme engendre une diminution voire une absence de dépôt
- Celui-ci est dû à un problème de mouillage : le carbone utilisé, qu'il soit fibreux ou matriciel, est connu pour son caractère non mouillant vis-à-vis de l'eau. Les forces d'imprégnation sous vide primaire ne seraient pas suffisantes pour surmonter les forces de mouillabilité et remplir la porosité de la préforme par la solution.

Nous avons privilégié la seconde hypothèse, la poursuite de l'étude passe alors par une amélioration de la mouillabilité du carbone par l'eau. Deux voies sont possibles : soit modifier l'état de surface du carbone, soit ajouter des agents mouillants du carbone dans la

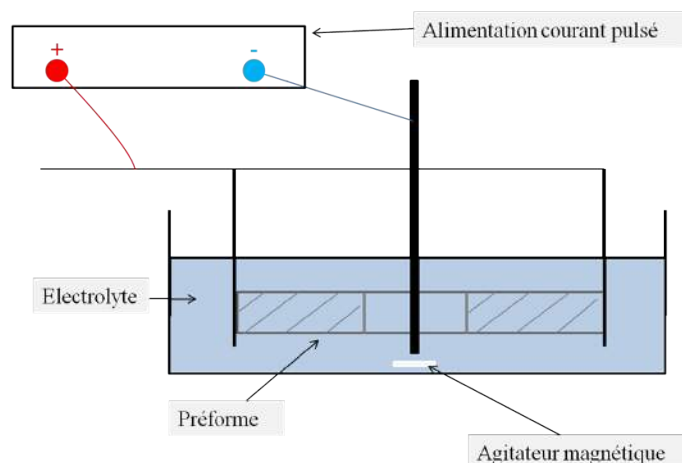


FIGURE 8.12 – Dispositif d'oxydation anodique de la préforme de carbone

solution. Or une modification du milieu réactionnel ne permettrait vraisemblablement pas d'exploiter les résultats antérieurs, en particulier ceux de la sélection de jeux de paramètres, car le milieu de précipitation et de croissance a une influence majeure sur la morphologie des dépôts, comme cela a été constaté au cours de notre étude. Il a donc été jugé préférable de privilégier la modification de l'état de surface du carbone.

#### 8.2.1.2 Modification de la mouillabilité du carbone par l'eau : oxydation anodique

L'idée est alors d'utiliser un procédé d'oxydation anodique (OA) appliqué au carbone, qui a déjà été étudié au LCTS [133]. L'OA est utilisée pour modifier l'énergie de surface du carbone et une des conséquences de ce traitement est le passage d'un comportement non-mouillant à un comportement mouillant vis-à-vis de l'eau.

La figure 8.12 schématise le dispositif utilisé. Les préformes (échantillons fibreux ou éprouvettes) sont maintenues dans un bain d'acide sulfurique à 2 M à l'aide d'électrodes en graphite. La solution aqueuse acide est agitée ainsi que chauffée à 60°C, puis la préforme en carbone est soumise à un courant pulsé d'intensité adaptée de manière à obtenir une densité de courant de 0,5 A/g. Les pulsations sont appliquées pendant 42 minutes. Ensuite les préformes sont rincées à l'eau distillée dans un bain à ultrasons par séquences de 20 minutes avec renouvellement de l'eau et ce jusqu'à ce que l'eau de rinçage retrouve un pH neutre.

La modification apportée par ce traitement est sans équivoque : alors qu'avant traitement une goutte déposée sur une préforme C/C restait sphérique et n'imbibait pas celle-ci, la goutte est complètement absorbée par la préforme après traitement : le carbone est devenu mouillant vis-à-vis de l'eau. Dans le détail, l'OA intervient sur le carbone en créant des carbones de bords de plan (sites actifs). Fradet [133] a prouvé par mesure en spectroscopie de photoélectrons X (XPS) que ces sites actifs se fonctionnalisent majoritairement en fonctions de type ester carboxylique qui ont un caractère hydrophile.

Il ne reste plus qu'à s'assurer que ce traitement supplémentaire n'impacte pas le procédé de dépôt de bohémite nanostructuré par croissance chimique en phase aqueuse.

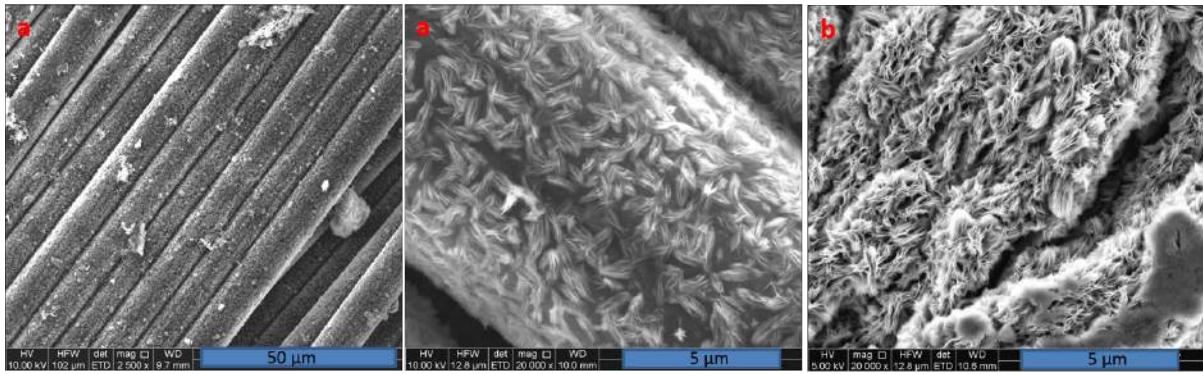


FIGURE 8.13 – Images MEB en électrons secondaires de la comparaison des dépôts obtenus à cœur de préforme et sur substrats plans dans les conditions S1 (a) A cœur d'échantillon fibreux (b) Sur substrat plan de carbone

## 8.2.2 Transposition du procédé au cas d'échantillons fibreux

### 8.2.2.1 Caractérisation morphologique et comparaison avec les substrats plans

Toute préforme sera donc dorénavant traitée par OA préalablement à la réalisation des dépôts nano-structurés. Les quatre jeux de paramètres sont testés deux fois. Dans deux cas, les résultats obtenus sont identiques : la figure 8.13 et 8.14 montrent la comparaison entre ce qui est obtenu à cœur de l'échantillon fibreux (a) et ce qui a été obtenu sur substrat plan carbone (b) pour les deux conditions S1 et S3 respectivement. La morphologie du dépôt obtenu sur les fibres de la préforme est fortement en accord avec celle observée sur substrat plan. Il n'y a pas de différence notable de dépôt sur des fibres prélevées au bord comme à cœur : le traitement d'OA semble avoir joué le rôle souhaité sans impacter la morphologie.

Dans le cas des conditions S2 aucun dépôt correct n'a pu être observé au cours des deux essais réalisés. Pour les conditions S4, un dépôt est obtenu dans un cas sur deux. Les clichés de la figure 8.15 montrent que dans le cas où le procédé a fonctionné, la forme du dépôt est semblable aux observations sur wafer de silicium.

La transposition est donc validée pour les conditions S1 et S3, alors qu'elle est incertaine pour la condition S4 et inopérante pour la condition S2. L'expérience du procédé acquise à ce stade de l'étude permet d'écarter un éventuel problème de reproductibilité vis-à-vis du procédé.

Une explication de l'absence de dépôt constaté dans les conditions S4 peut être avancée à la suite d'essais complémentaires. L'ensemble des essais du tableau 8.4 dont le pH initial était au niveau bas ( $\text{pH}_i=1$ ) est reproduit cette fois-ci avec  $\text{pH}_i=2$  et sur des échantillons fibreux ayant subi le traitement OA. La majorité des expériences, sauf la 1 et la 9, permettent d'obtenir des nanostructures, comme cela est visible sur les figures 8.16(a) et 8.16(b) dans le cas des expériences 6 et 13 respectivement. Ces essais complémentaires apportent deux indications : la limite basse du pH ( $\text{pH}_i$ ) apparaît plus élevée dans le cas d'échantillon fibreux, ce qui explique pourquoi la condition S4 n'a pas été transposée.

Par ailleurs le fait d'obtenir autant d'essais concluants sur échantillons fibreux appuie



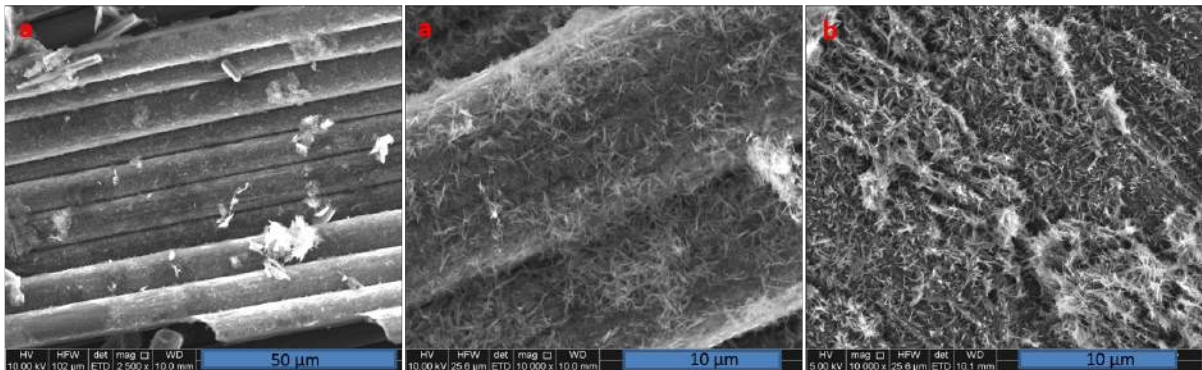


FIGURE 8.14 – Images MEB en électrons secondaires de la comparaison des dépôts obtenus à cœur de préforme et sur substrats plans dans les conditions S3 (a) A cœur d'échantillon fibreux (b) Sur substrat plan de carbone

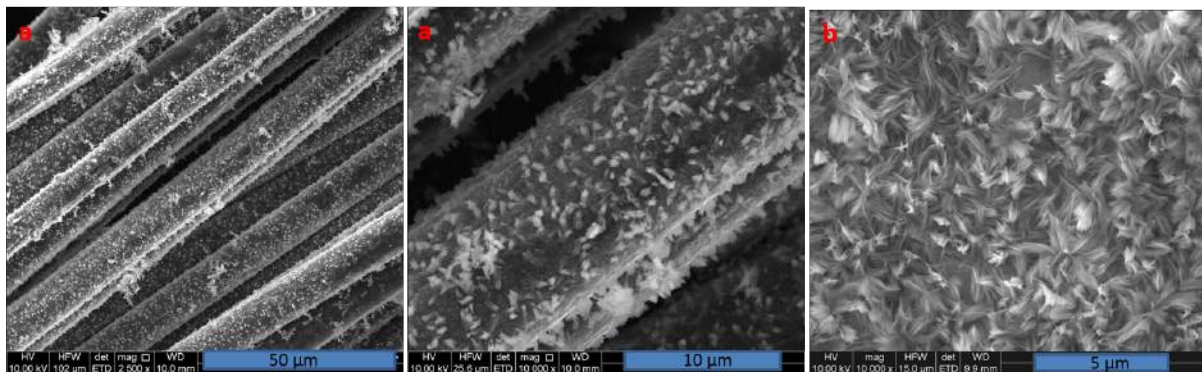


FIGURE 8.15 – Images MEB en électrons secondaires de la comparaison des dépôts obtenus à cœur de préforme et sur substrats plans dans les conditions S4 (a) A cœur d'échantillon fibreux (b) Sur substrat plan de carbone

Substrat	Wafer de silicium	substrat plan carbone	échantillon fibreux
pH <sub>i</sub>	1	1,4	2

TABLEAU 8.8 – Limites basses du pH<sub>i</sub> en fonction du substrat pour former un dépôt

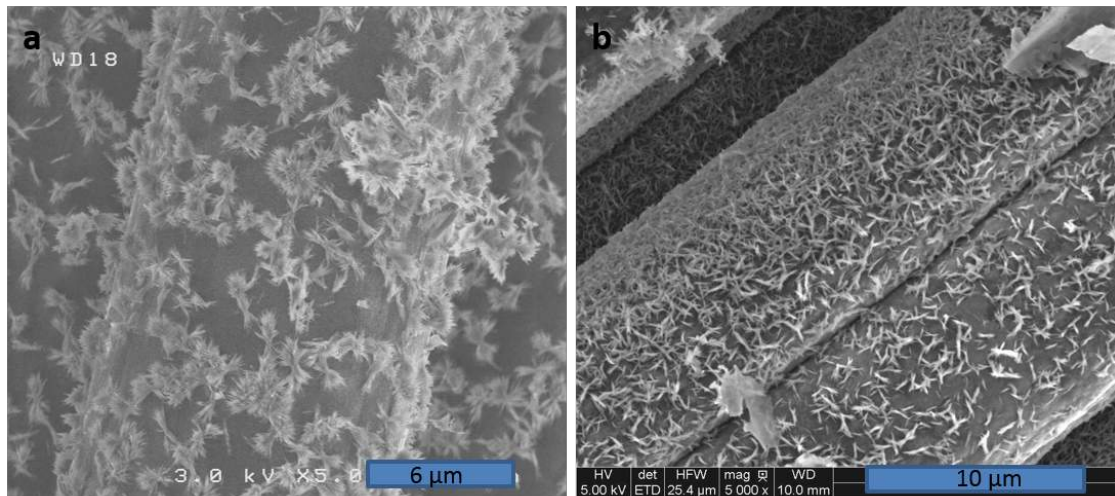


FIGURE 8.16 – Images en MEB par électrons secondaires des expériences 6 et 13 répétées à partir d'un pH initial de 2 sur échantillon fibreux (a) expérience 6 (b) expérience 13

fortement la transférabilité du procédé sur ce type d'échantillon.

Le tableau 8.8 récapitule le pH<sub>i</sub> limite bas observé en fonction du substrat utilisé. Pour expliquer ces variations nous proposons que ce sont les fonctions de surfactant qui déterminent si le dépôt peut avoir lieu. Contrairement aux substrats plans, les échantillons fibreux ont subi une acidification des fonctions de surfaces du carbone lors du traitement OA. L'acidité de l'environnement à proximité des surfaces dans ce cas doit être plus élevée, ce qui explique la nécessité d'un pH<sub>i</sub> de la solution plus élevé pour que le procédé se déroule correctement.

Les fonctions de surface du wafer de silicium doivent quand à elles être moins acides que celles du carbone pour permettre la formation de dépôt avec un pH<sub>i</sub> de 1.

Deux hypothèses sont proposées pour expliquer pourquoi S2 ne fonctionne pas, sans avoir pu les vérifier :

- S2 est le seul jeu de paramètres pour lequel le rapport de concentration entre l'aluminium et l'HMTA est de 1 :2 avec la plus petite concentration (0,1 M) en réactif aluminium,
- C'est une condition où la durée du procédé est longue (32h), pendant laquelle une dissolution du dépôt formé a pu se produire

De manière à compléter la caractérisation des échantillons fibreux, une observation en section transverse des fibres prélevées dans la préforme est effectuée. Les figures 8.17 et 8.18 exposent les micrographies obtenues en MEB. Ce type d'observation permet de mieux appréhender la disposition du dépôt autour des fibres, l'orientation des nano-structures ainsi

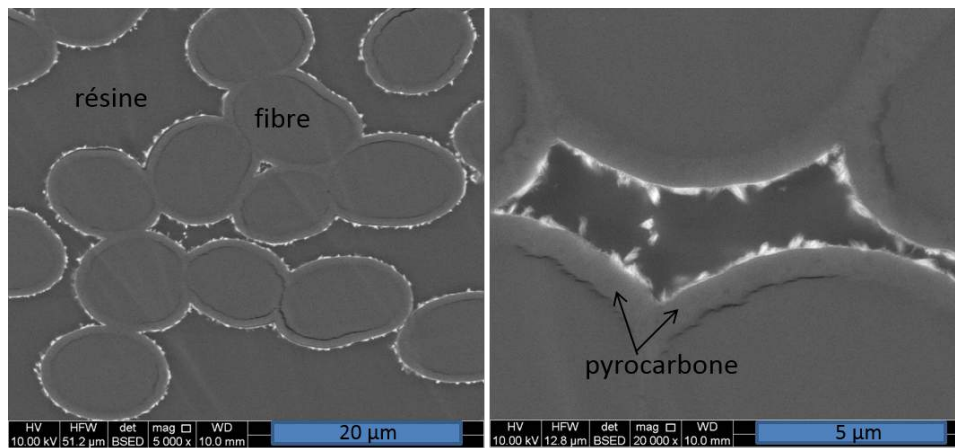


FIGURE 8.17 – Images MEB en BSED de la vue en section transverse de fibres prélevées dans un échantillon élaboré dans les conditions S1 (enrobage résine et polissage ionique)

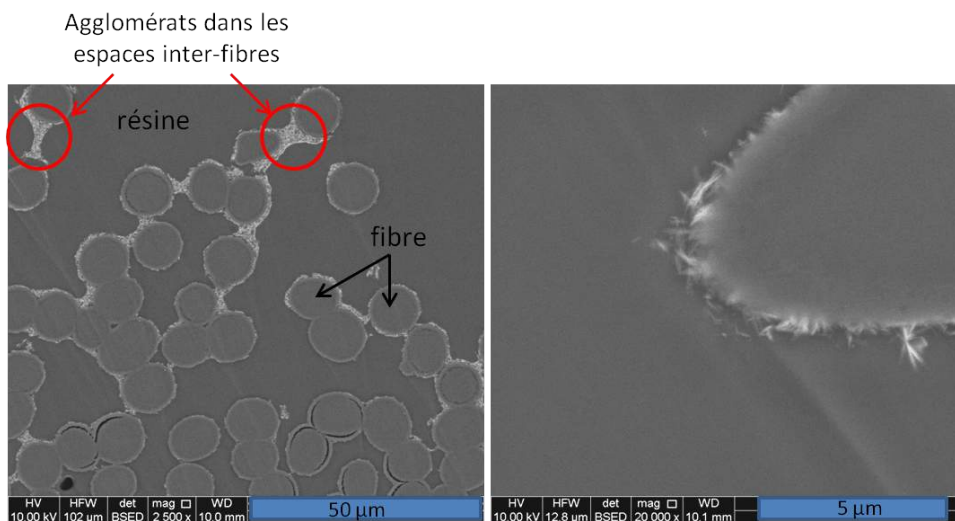


FIGURE 8.18 – Images MEB en BSED de la vue transverse de fibres prélevées d'un échantillon élaboré dans les conditions S3 (enrobage résine et polissage ionique)

que leurs dimensions. Ces clichés sont pris en mode électrons rétro-diffusés, dans lequel le contraste varie en fonction de la composition chimique de la zone analysée. La présence de l'alumine est bien mise en évidence sur la première image de la figure 8.17.

Nous pouvons remarquer que pour les conditions S1 la céramique introduite est répartie de manière uniforme et continue autour des fibres alors que pour les conditions S3, on observe la présence d'agglomérats dans les espaces inter-fibres.



Conditions	prise de masse 1 cycle (%)	prise de masse 2 cycles (%)
S1	2,1 (3 mesures)	4,5 (2 mesures)
S3	0,8 (3 mesures)	2,2 (2 mesures)

TABLEAU 8.9 – Prises de masse sur échantillons fibreux

Conditions	rendement 1 (%)	rendement 2 (%)
S1	32,4	110,0
S3	12,0	36,4

TABLEAU 8.10 – Rendement en aluminium des essais sur échantillons fibreux

### 8.2.2.2 Rendement massique du procédé

La prise de masse des échantillons est mesurée afin de déterminer la quantité de céramique introduite. La masse initiale correspond à celle avant la synthèse des nano-structures alors que la masse finale est celle après traitement thermique de céramisation. Le tableau 8.9 indique les variations de masse pour des essais sur échantillons fibreux, elles s'échelonnent entre 0,5 et 2,6 %. Ces quantités étant jugées un peu faibles, nous avons aussi testé un double cycle du procédé pour augmenter la quantité introduite, c'est à dire que les étapes de synthèse des nanostructures et de traitement thermique ont été répétées deux fois. Les prises de masse de ces échantillons sont aussi indiquées dans le tableau 8.9. La répétition du procédé permet bien d'augmenter la prise de masse des échantillons d'un facteur proche de deux.

Nous avons aussi voulu évaluer le rendement du procédé, c'est à dire comparer la prise de masse des échantillons après traitement thermique, supposée uniquement due à l'alumine introduite par le procédé, à la quantité d'aluminium dissoute en solution et donc disponible pour former le dépôt au cours du procédé. Ce rendement est calculé par deux méthodes différentes.

Dans la première, sans doute plus réaliste, il est supposé qu'une agitation thermique continue se produit dans l'autoclave, entraînant une parfaite diffusion des espèces : l'ensemble de la quantité d'aluminium dans la solution est considéré pour le calcul (rendement 1).

Pour le second cas, il est supposé que seule la quantité d'aluminium présente dans le volume de la porosité ouverte de l'échantillon contribue à la prise de masse (pas de renouvellement par diffusion).

Le tableau 8.10 compare ces deux rendements pour les trois conditions sélectionnées dont le transfert au stade de l'échantillon fibreux a été validé. Dans le premier cas les rendements s'échelonnent de 12,0 à 32,4%. Dans le second bien que celui-ci soit en moyenne de 36,4 % dans le cas des conditions S3, il est en moyenne de 110% pour le jeu de paramètres S1. L'hypothèse d'un renouvellement de la solution, même partielle, au sein de la préforme au cours du procédé semble donc plus juste.

### 8.2.2.3 Sélection de quatre gammes d'élaboration de matériau

Les conditions S1 et S3 pour lesquelles la transposition sur échantillon fibreux a fonctionné, sont conservées. Il a par ailleurs été montré que la répétition du nombre de cycles du

Gamme	Conditions	nbr cycle procédé	phase céramique
A	S1	1	alumine
B	S1	2	alumine
C	S3	2	alumine
D	S3	2	nitruure d'aluminium

TABLEAU 8.11 – Récapitulatif des gammes d'éprouvettes à élaborer

procédé permet de faire varier le taux de céramique introduit dans le composite C/C. Le tableau 8.11 récapitule le choix des gammes fait pour l'élaboration des éprouvettes sur la base des deux constats précédents.

Quatre gammes d'éprouvettes sont définies. La gamme A correspond à un cycle de procédé dans les conditions S1 suivi d'un traitement thermique adapté pour obtenir de l'alumine. La gamme B elle consiste en deux cycles de procédé dans les conditions S1. Elle permettra par comparaison avec la gamme A d'évaluer l'impact de la variation de la quantité de phase céramique sur les matériaux. La gamme C consiste en deux cycles de procédé dans les conditions S3 associés à un traitement thermique adapté pour obtenir de l'alumine. Cela permettra d'évaluer par comparaison avec la gamme B l'impact de la morphologie de la phase céramique sur les propriétés des matériaux. La gamme D correspond à deux cycles de procédé dans les conditions S3 et à un traitement thermique adapté pour obtenir du nitruure d'aluminium. Cela permettra d'évaluer par comparaison avec la gamme C l'impact de la nature de la phase céramique sur les matériaux.

#### 8.2.2.4 Traitement thermique de la céramique introduite dans les matériaux

Pour les gammes A, B et C (phase alumine) le traitement thermique final est réalisé à 1300°C sous argon. Il a déjà été observé sur échantillon fibreux que dans ces conditions la morphologie du dépôt reste inchangée, puisque toutes les observations en MEB se sont faites après traitement thermique. Pour la gamme D la phase céramique finale visée est le nitruure d'aluminium.

La nitruration est testée sur des échantillons fibreux élaborés dans la condition sélectionnée S3. La figure 8.2.2.4 montre des micrographies obtenues au MEB dans le cas des paramètres S3. Suite au traitement thermique la morphologie du dépôt a évolué : alors qu'elle était de type nano-bâtons, elle correspond après nitruration à des grains, de plusieurs centaines de nanomètres de diamètre. Une analyse complémentaire à la sonde EDX permet de s'assurer que la phase est bien de l'AlN et donc que la nitruration a bien eu lieu.

On constate donc qu'au cours de la carbonitruration, en plus d'une modification de la phase il y a eu coalescence des particules constituant le dépôt. Un traitement thermique similaire mais sous argon permet de vérifier que cette modification n'est pas qu'un effet de température : à 1600°C sous argon il n'y a pas de modification de la morphologie. Malgré cette modification de la morphologie, les paramètres d'élaboration de la gamme D ne sont pas modifiés. La différence entre la gamme C et la gamme D sera donc à la fois sur la nature de la céramique, mais aussi sur la morphologie de celle-ci.

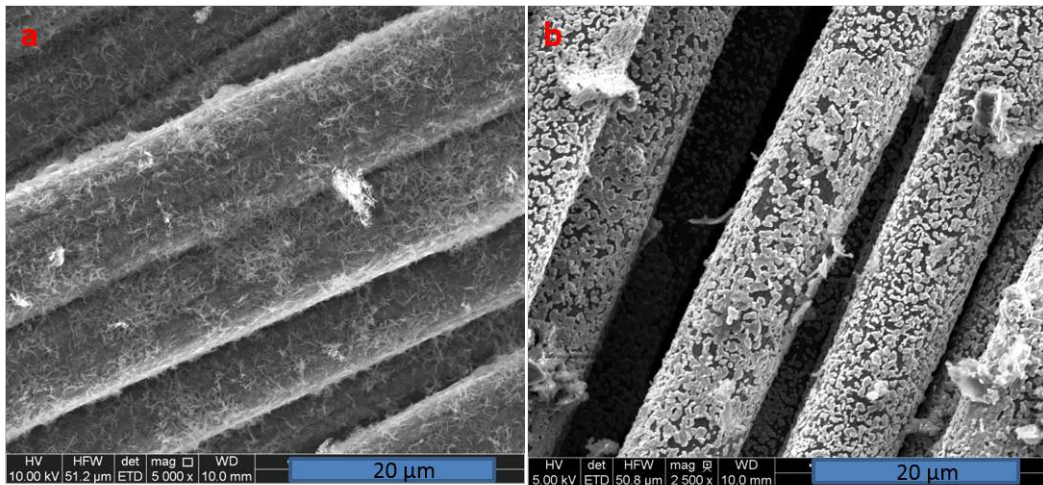


FIGURE 8.19 – Images MEB en électrons secondaires de l’effet de la nitruration sur la morphologie dans le cas des conditions S3 (a) avant nitruration (b) après nitruration

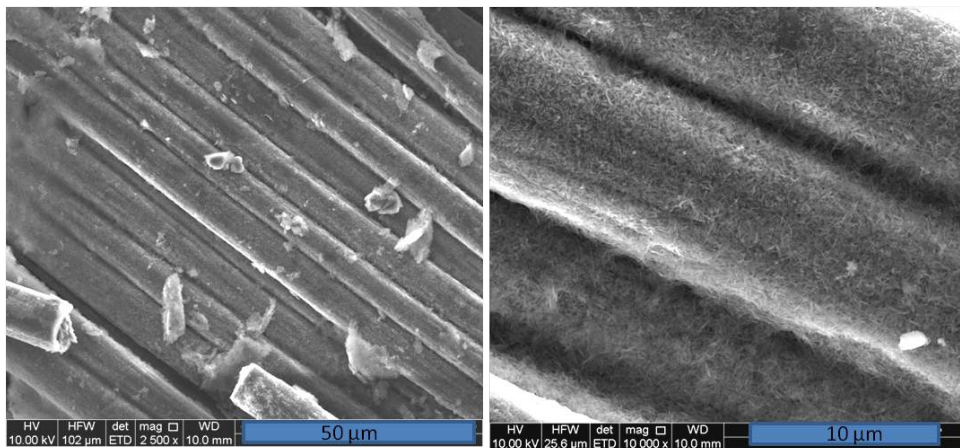


FIGURE 8.20 – Images MEB en électrons secondaires obtenus suite au test de l’autoclave  $\Phi$  170 dans les conditions S3 pour une préforme de dimension  $\Phi 80$  h=30

## 8.3 Adaptation du procédé à l’élaboration d’éprouvettes de caractérisation et synthèse des matériaux

### 8.3.1 Mise au point de l’autoclave $\Phi$ 170

Plusieurs essais sont réalisés sur l’autoclave  $\Phi$  170. Le dispositif est adapté pour respecter au mieux la consigne de température, notamment limiter le premier dépassement de la consigne lors de la chauffe et les oscillations. Le relevé de la pression lors des essais met en évidence deux phénomènes :

- Lorsque la température de consigne est atteinte, la pression mesurée est supérieure à la pression de vapeur théorique à cette température.
- Une pression résiduelle à froid de quelques bars est observée pour les essais dans les conditions S1

Cette pression résiduelle peut provenir des produits secondaires formés lors de la synthèse de bohémite, (cf partie 7.2.2). En effet l'acide formique, d'après la fiche technologique de l'INRS, se décompose en eau et gaz carbonique, voire en monoxyde ou dioxyde de carbone à plus haute température. Le dégazage est donc plus important pour les expériences à 160°C (conditions S1). De plus les volumes mis en jeu pour l'élaboration des matériaux éprouvettes sont 10 à 15 fois plus importants que pour les échantillons fibreux. Cela accentue donc l'effet des phénomènes. De manière à limiter les surpressions constatées la quantité de solution mise en œuvre en autoclave  $\Phi$  170 est ramenée à 800 mL au lieu de 1200 mL.

Par ailleurs le changement de taille et donc de volume de solution met en avant un autre problème : la dissolution du précurseur d'aluminium n'est jamais totale malgré une forte agitation pendant une heure (ce phénomène était moins visible pour les petits volumes) car l'ajustement du pH entraîne une précipitation pour une valeur supérieure à 4. On se limite donc à un  $\text{pH}_i$  de 3,8.

La figure 8.20 montre des clichés MEB de fibres prélevées d'un échantillon fibreux ( $\Phi$ 80 h=30 mm) ayant servi à un essai dans les conditions S3. Les images montrent que la morphologie de dépôt est en accord avec ce qui a été vu jusqu'à présent dans ces conditions et la prise de masse (+1,1%) est du même ordre de grandeur que celles du tableau 8.9. Le changement d'échelle est donc validé.

## **8.3.2 Élaboration des gammes de matériaux**

### **8.3.2.1 Dépôt d'alumine nano-structuré par voie aqueuse**

Pour chacune des gammes d'élaboration définies, cinq pièces sont réalisées. Les éprouvettes qui ont été partiellement densifiées et écroutées sont des cylindres de diamètre externe de 155 mm, de diamètre interne de 95 mm et de 30 mm de hauteur.

Les préformes composite C/C utilisées sont au stade I1 de la densification, les fibres de carbones sont enrobées par un dépôt de PyC de 0,8 à 1  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. Les préformes ont une densité comprise entre 0,55 et 0,60 avec une porosité de 65 à 70%.

### **8.3.2.2 Séchage et traitement thermique des éprouvettes**

Le schéma de la figure 8.21 présente les différents traitements thermiques subis par les éprouvettes des quatre gammes de matériaux. Après chaque étape de dépôt de nanostructures de bohémite, l'éprouvette est brièvement rincée à l'eau distillée de manière à évacuer les résidus du précipité, puis mis à l'étuve à 100°C pendant 24 h pour séchage.

Les traitements thermiques sur ces pièces permettent de relever deux points importants :

- Le séchage à 100°C ne semble pas suffisant pour bien éliminer tous les résidus de la solution. En effet un noircissement de l'huile de la pompe primaire utilisée, ainsi que des parois qui relient le four à la pompe, est observé. Un pré-traitement en étuve à 450°C sous balayage d'azote est alors ajouté et met en évidence un dégazage à odeur aminée. Ce phénomène, non observé lors de l'élaboration sur les pièces de petite taille, est attribué au changement d'échelle, puisque pour les éprouvettes la quantité d'HMTA et donc de résidu aminé est beaucoup plus importante (de l'ordre de dix fois supérieure).

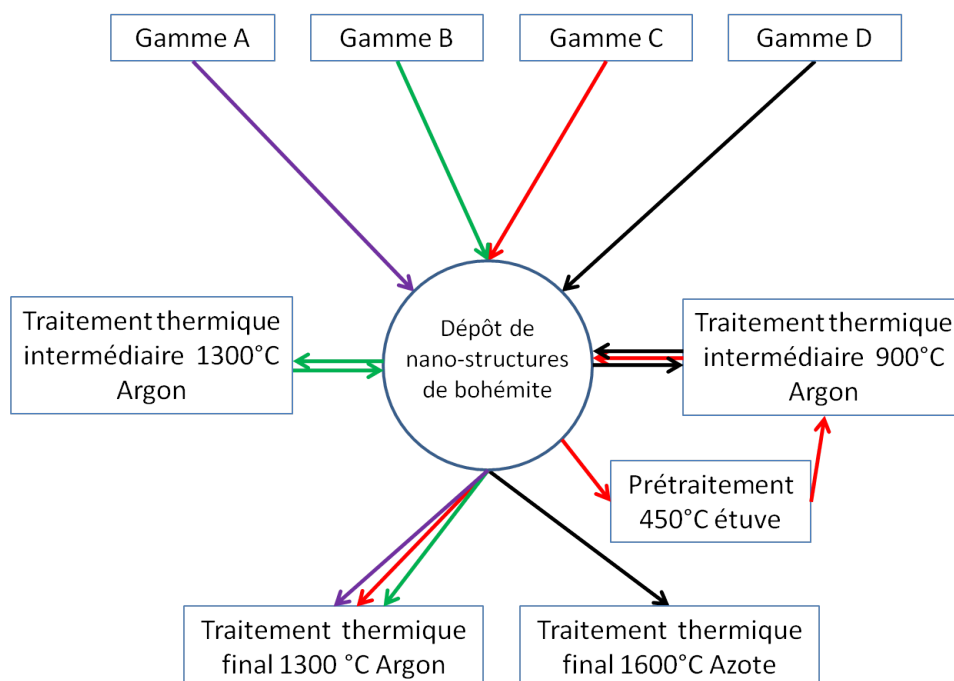


FIGURE 8.21 – Étapes d’élaboration par lesquelles passent les éprouvettes en fonction de la gamme

- Le traitement thermique intermédiaire entre deux dépôts ne doit pas être trop élevé. En effet à partir d’un traitement à 1300°C sous argon le carbone de l’éprouvette redevient non mouillant vis-à-vis de l’eau. Ce changement est attribué à la disparition de certaines fonctions de surface du carbone au dessus d’une certaine température [15]. Lors du traitement par OA, le dégagement de carbones de bord de plan a permis de créer des fonctions de surface hydrophiles de type ester carboxylique. Ces fonctions sont éliminées à partir d’une température suffisamment élevée. Des essais complémentaires mettent en évidence que la transition mouillant/non-mouillant se produit pour un palier de 3h en température entre 1200°C et 1300°C dans le cas de nos matériaux. Le protocole d’élaboration est adapté à cette donnée et les traitements thermiques intermédiaires sont dorénavant réalisés à 900°C.

Le tableau 8.12 donne la prise de masse moyenne totale des éprouvettes en fonction de la gamme. Une grande partie des variations de masse est très faible voire légèrement négatives, à part celles de la gamme C. Or cette gamme est la seule qui a systématiquement subi un pré-traitement thermique à 400°C en étuve, puisque cette étape n’a été ajoutée qu’au cours de la phase d’élaboration. Nous expliquons donc les mauvaises prises de masse par un début d’oxydation de la phase carbone due au dégagement d’espèce aminées. Avec une moyenne de +2,0%, la prise de masse des éprouvettes de la gamme C est en accord avec ce qui a pu être mesuré sur échantillon fibreux dans les conditions identiques (+2,2%).

Du fait de ces difficultés, le rendement d’introduction de céramique va être contrôlé sur les éprouvettes densifiées par mesure du taux de cendres.

Gamme	Moyenne prise de masse expérimentale	taux de cendres du matériau densifié	taux correspondant au stade I1
A	0,2%	0,37%	1,2%
B	-0,3%	0,82%	2,7%
C	2,0% C	0,75%	2,5%
D	0,1% D	0,61%	2,0%

TABLEAU 8.12 – Taux de céramiques mesurés après les phases d’élaborations des éprouvettes et taux de céramiques calculés par mesure du taux de cendres

### 8.3.3 Prise de masse des matériaux : mesure du taux de cendres

Une mesure du taux de cendres des éprouvettes élaborées est mise en place afin d’effectuer un contrôle du taux de céramique présent dans les éprouvettes finies. La mesure du taux de cendres consiste ici à réaliser la combustion sous air d’un échantillon de chaque gamme dans un four à moufle à 1000°C pendant 20 h. Au cours de cette pyrolyse le carbone va être consommé par l’oxydation, tandis que les céramiques ne seront pas consommées. Le résidu sous forme de cendre est pesé ce qui permet de calculer le taux résiduel de l’échantillon. Puis, la comparaison au taux de cendre d’un composite C/C seul permet de déduire le taux de céramique présent dans chaque gamme.

Le tableau 8.12 récapitule aussi les mesures obtenues pour chaque gamme. A partir des densités initiales des éprouvettes ainsi que des densités finales, il est possible de remonter aux quantités introduites au stade I1 de l’élaboration. Ces valeurs sont aussi données dans le tableau.

Les prises de masses des gammes A et B de 1,2 et 2,7% respectivement sont plus faibles que celles qui avait été mesurées sur échantillon fibreux (cf tableau 8.9), soit 2,1 et 4,5% respectivement. Cependant on observe bien que l’échantillon ayant subi une double synthèse de céramique présente un taux massique deux fois supérieur à celui de l’échantillon de la gamme A. Les prises de masse des éprouvettes des gammes C et D sont bien en accord avec celles du tableau 8.9.

Ces mesures permettent aussi de relativiser l’impact négatif sur le mouillage qu’a pu avoir le traitement thermique intermédiaire à 1300°C dans le cas des gammes à deux cycles de dépôt de nanostructures par voie liquide.

# Conclusion

Dans ce chapitre, les principaux paramètres du dépôt de nano-structures de bohémite sur substrat par voie aqueuse ont été étudiés. Par le choix d'une approche à différentes échelles et natures du substrat, les problématiques du procédés ont été partiellement isolées.

Le travail initial sur substrat de type wafer de silicium, combiné aux données de la bibliographie a permis d'identifier les principaux paramètres de synthèse ainsi qu'un domaine expérimental adéquat.

Ensuite par la mise en place d'une série d'expériences sur substrat plan de carbone, l'influence de certains paramètres du procédé a été définie et quatre jeux de paramètres d'élaboration favorables ont été choisis. Le domaine acide de pH propice à une synthèse a notamment été affiné.

Puis le transfert sur échantillon fibreux a été réalisé. Pour que les conditions sélectionnées puissent être reproduites au sein d'une préforme, une étape d'oxydation anodique a été ajoutée pour permettre le mouillage du carbone par l'eau ainsi qu'une bonne circulation de la solution à cœur de l'échantillon fibreux. Le transfert a ainsi été validé pour trois des quatre jeux de paramètres sélectionnés.

Enfin à partir de l'ensemble des résultats de l'étude expérimentale, quatre gammes d'élaboration des éprouvettes ont été choisies. Les matériaux ont été élaborés et une bonne corrélation de la prise de masse entre les mesures sur éprouvettes et les mesures sur échantillons fibreux a été observée.

Le chapitre suivant est consacré à la caractérisation de la composition, la microstructure ainsi que des propriétés des gammes élaborées.







# Chapitre 9

## Caractérisation des éprouvettes

Dans ce chapitre les propriétés mécaniques et structurales des éprouvettes obtenues dans les différentes conditions d'élaboration sélectionnées sont déterminées. L'analyse structurale est basée sur des mesures en diffraction des rayons X et des observations en microscopies optique, électronique à balayage et électronique en transmission. Pour chaque gamme on réalise des essais de traction, monotone et cyclée, de compression, et de résilience.

### 9.1 Détermination de la microstructure et de la composition des éprouvettes

#### 9.1.1 Observations en microscopie optique

Un moyen de contrôle de l'état de densification d'un composite C/C est l'observation par microscopie optique en lumière polarisée de la section transverse de fibres et de leur matrice. Les figures 9.1 et 9.2 montrent des clichés de telles observations pour deux des gammes élaborées. La caractérisation s'effectue à partir d'un petit bloc de matériau enrobé dans une résine puis poli mécaniquement.

Le polariseur et l'analyseur du microscope sont croisés perpendiculairement. Lorsque le pyrocarbone de la matrice est anisotrope, quatre extinctions se produisent formant une croix de Malte : c'est ce qui est effectif pour tous les échantillons analysés.

D'une manière générale, pour les quatre gammes de matériaux les deux couches de pyrocarbone, qui correspondent à chaque stade de la densification, sont bien visibles. La couche I1 est très fine, de l'ordre de 1 à 2  $\mu\text{m}$ . La couche I2 est épaisse et comble la majorité des porosités intra-fibres. Autour de chaque fibre un anneau foncé délimite la couche I1 de la couche I2 (voir figure 9.1 dans le cas de la gamme B). Cette zone très fine correspond à la céramique introduite par notre procédé. On observe que ce dépôt ne perturbe pas la croissance du carbone I2 : la croissance anisotrope reprend sans domaine isotrope observable en microscopie optique à la suite du dépôt de la céramique. Cette information est importante puisqu'il a déjà été rencontré des cas où l'introduction de particules (nano-fibres de carbones) dans un composite C/C entraînait une désorganisation de la croissance du pyrocarbone sur plusieurs micromètres [134].

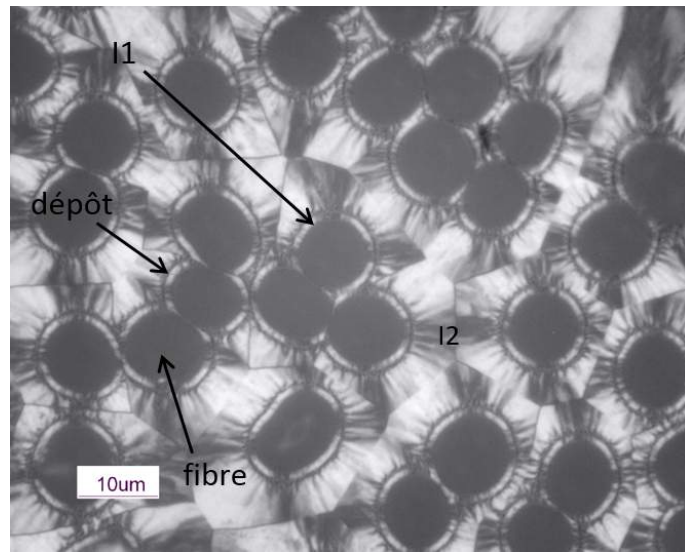


FIGURE 9.1 – Image en microscopie optique en lumière polarisée de la gamme B

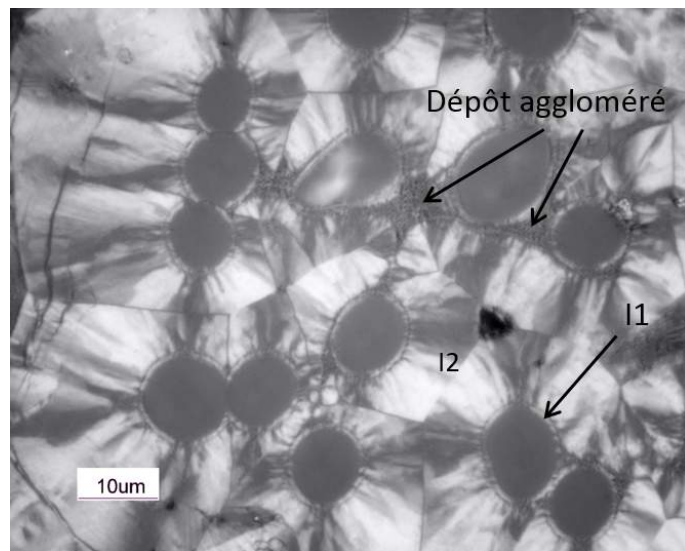


FIGURE 9.2 – Image en microscopie optique en lumière polarisée de la gamme D

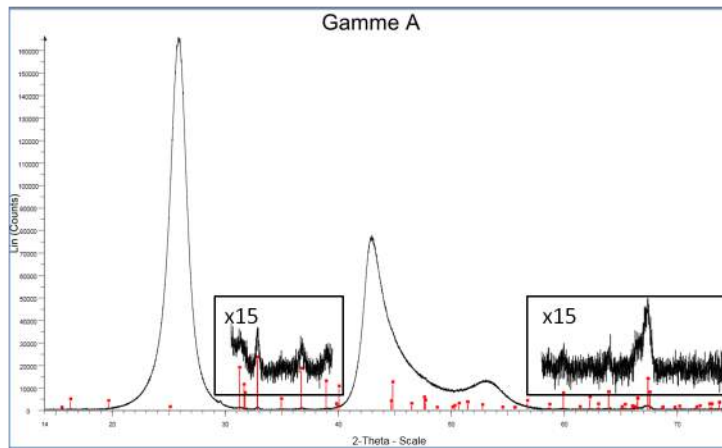


FIGURE 9.3 – Diffractogramme par rayons X obtenu à partir d'un échantillon de la gamme A. L'indexation correspond à la fiche ICDD PDF4+ n° 01-0179-1559 (alumine  $\theta$ )

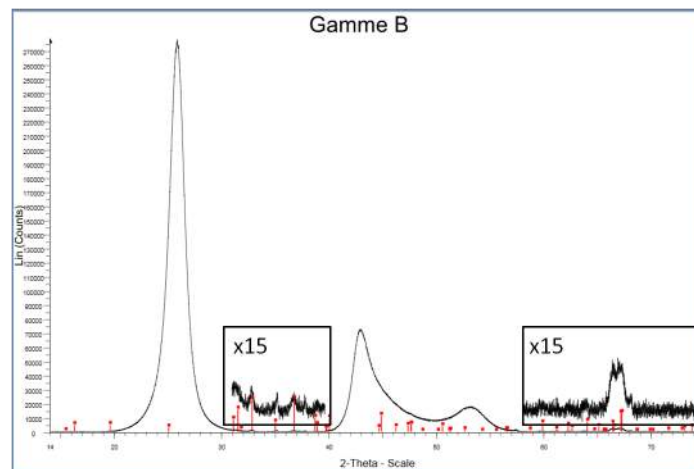


FIGURE 9.4 – Diffractogramme par rayons X obtenu à partir d'un échantillon de la gamme B. L'indexation correspond à la fiche ICDD PDF4+ n° 01-0179-1559 (alumine  $\theta$ )

Dans le cas des gammes C et D on remarque, comme observé lors de la caractérisation d'échantillons fibreux élaborés dans les conditions S3 (figure 8.18), la présence d'agglomérats de céramique dans les espaces inter-fibres (figure 9.2).

### 9.1.2 Caractérisation par DRX

Chaque gamme d'élaboration est analysée en DRX. L'échantillon d'analyse a pour dimensions  $10 \times 10 \times 1 \text{ mm}^3$ , les faces sont polies pour assurer la planéité de la zone irradiée. Le taux de céramique étant faible dans le carbone, la durée d'acquisition est augmentée par rapport aux conditions standards. Les paramètres de diffraction sont les suivants : balayage de 10 à 70°, fentes anti-divergentes variables avec un pas de 0,0046° et une durée par pas de 6 secondes. Les figures 9.3, 9.4, 9.5 et 9.6 donnent les spectres obtenus pour les différentes gammes. Les trois pics d'intensité importante ( $2\theta=25, 43$  et  $53^\circ$ ) correspondent aux pics (002), (01) et (004) respectivement du carbone du composite.

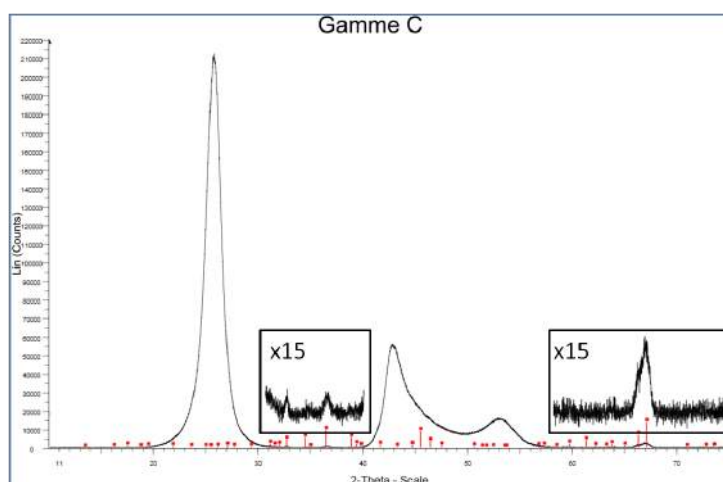


FIGURE 9.5 – Diffractogramme par rayons X obtenu à partir d'un échantillon de la gamme C. L'indexation correspond à la fiche ICDD PDF4+ n° 00-056-1186 (alumine système tétragonale)

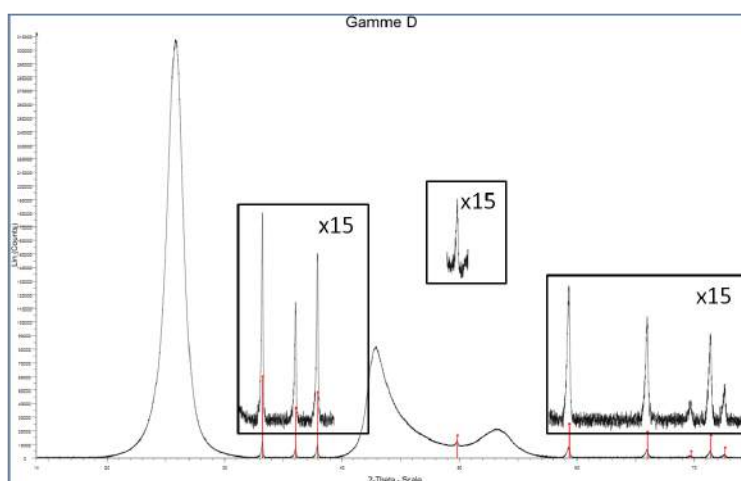


FIGURE 9.6 – Diffractogramme par rayons X obtenu à partir d'un échantillon de la gamme D. L'indexation correspond à la fiche ICDD PDF4+ n° 03-065-0832 AlN hexagonal

Pour les spectres des gammes A, B et C, un faible signal correspondant à différentes phases de l'alumine est détecté. L'indexation n'est cependant pas certaine car certains pics manquent.

Le spectre de la gamme D est plus instructif puisque cette fois-ci des pics caractéristiques du nitrure d'aluminium apparaissent. Tous les pics sont détectés ce qui permet d'affirmer que la phase est du nitrure d'aluminium hexagonal. La fiche 03-065-0832 associée correspond aux travaux de Nakahigashi *et al* [135].

### 9.1.3 Microscopie électronique à balayage

Pour poursuivre la caractérisation de la morphologie des dépôts introduits, un échantillon de chaque gamme est observé au MEB après polissage ionique. Les zones contenant des brins transverses de fibres sont visées car elles sont les plus propices à l'observation du

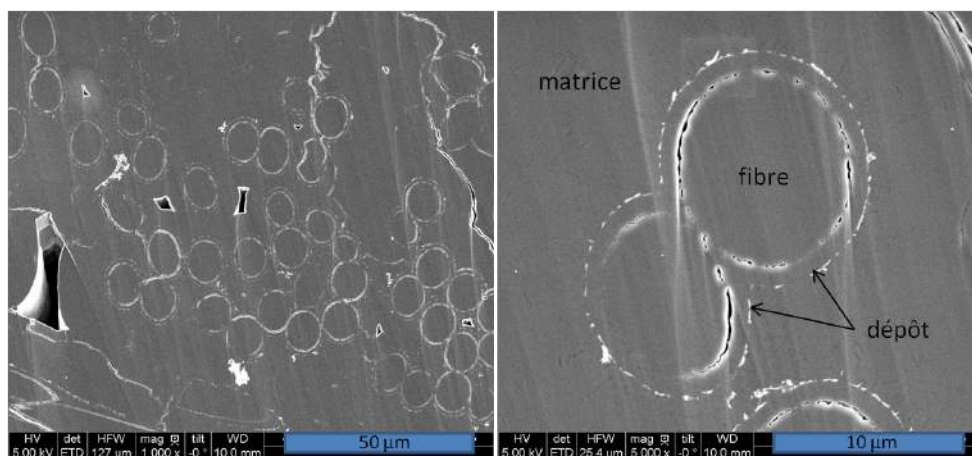


FIGURE 9.7 – Micrographies en MEB d’une éprouvette de la gamme A (polissage ionique, images par électrons secondaires)

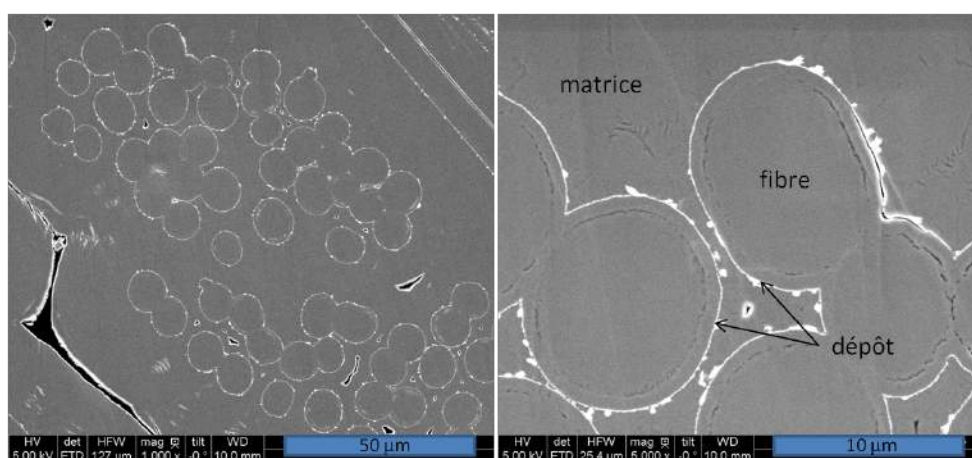


FIGURE 9.8 – Micrographies en MEB d’une éprouvette de la gamme B (polissage ionique, images par électrons secondaires)

dépôt.

Des micrographies de la gamme A sont présentées sur la figure 9.7. Un dépôt est fréquemment observé mais pas sur toutes les fibres. Lorsque qu’il existe, il ne forme pas une couche continue entre les deux phases de pyrocarbone comme cela est visible sur l’image de droite de la figure. Son épaisseur est de l’ordre de la centaine de nanomètres.

La figure 9.8 montre des micrographies de la gamme B. Pour cet échantillon un dépôt est systématiquement observé autour des fibres. De plus il forme une couche continue à l’interface entre la couche I1 et la couche I2 de pyrocarbone, d’épaisseur de l’ordre de 100 nm avec des irrégularités de surface de plusieurs centaines de nanomètres.

Comparativement à la gamme A, ces observations sont en accord avec les conditions d’élaboration des matériaux. La gamme B contient en principe deux fois plus de céramique, ce qui explique une répartition plus continue.

La figure 9.9 permet de visualiser des micrographies de la gamme C. Là encore le dépôt

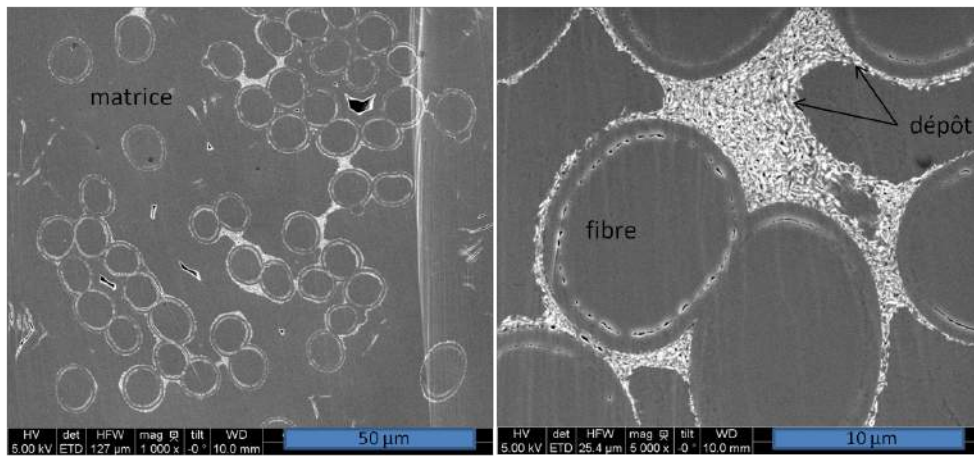


FIGURE 9.9 – Micrographies en MEB d’une éprouvette de la gamme C (polissage ionique, images par électrons secondaires)

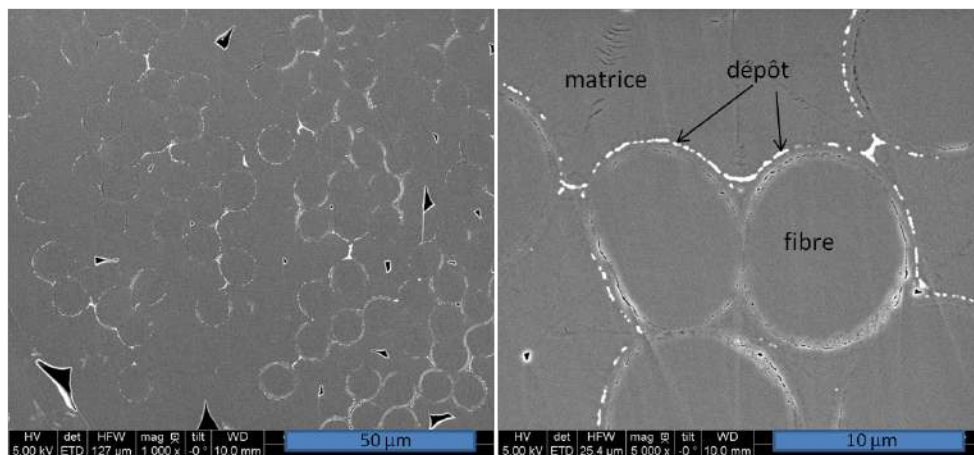


FIGURE 9.10 – Micrographies en MEB d’une éprouvette de la gamme D (polissage ionique, images par électrons secondaires)

introduit est présent sur la majorité des brins et forme un dépôt continu d’une épaisseur de 200 à 300 nm. Le dépôt est constitué de nano-fibres de plusieurs centaines de nanomètres de longueur pour un diamètre de quelques dizaines de nanomètres. Comme cela a déjà été détecté en microscopie optique, des agglomérats de dépôts remplissent certains espaces inter-fibres.

Sur la figure 9.10 deux images MEB de la gamme D sont présentées. Le dépôt apparaît discontinu, comme pour l’échantillon A avec présence d’agglomérats. Il est constitué de particules ovoïdes. La faible épaisseur du dépôt en comparaison avec la gamme C peut être expliquée par l’étape de carbo-nitruration qui entraîne une transformation de la céramique. Il est rappelé que dans l’équation bilan de cette transformation une perte de masse se produit par le passage de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  à  $\text{AlN}$  et par consommation du carbone matriciel.

Pour résumer, les céramiques introduites, sous forme d’un dépôt continu ou non, n’engendrent pas de défaut de croissance de pyrocarbone. La morphologie des dépôts est en ac-



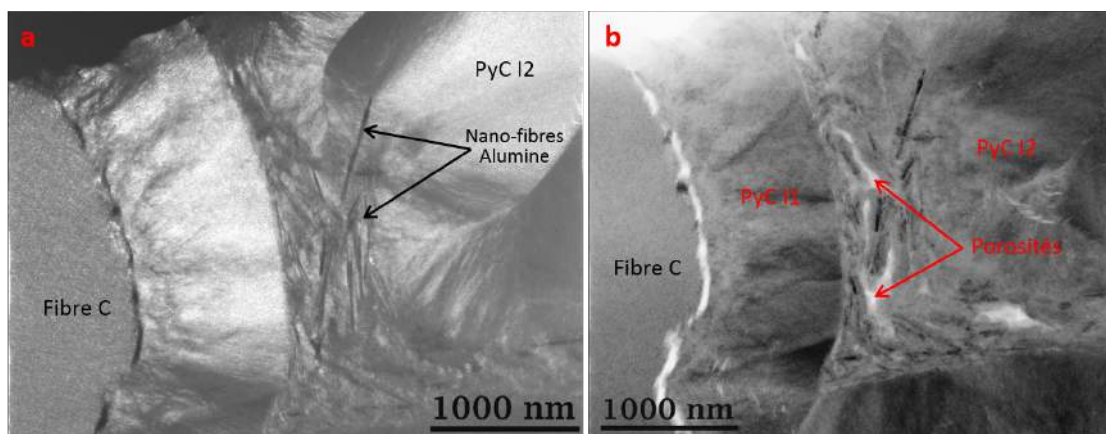


FIGURE 9.11 – Micrographies MET obtenue à partir d'un échantillon de la Gamme C (a) Micrographie MET en fond noir (b) Micrographie MET en fond champ clair

cord avec les études de transpositions effectuées dans le paragraphe 7.2.2. La morphologie des particules du dépôt de la gamme C est de type nano-fibres avec des longueurs allant jusqu'à 1  $\mu\text{m}$ , mais comme elles sont orientées parallèlement à la surface de la fibre l'épaisseur globale du dépôt reste limité.

#### 9.1.4 Microscopie électronique en transmission

Seules les gammes C et D ont fait l'objet d'une caractérisation en MET.

##### 9.1.4.1 Gamme C

La figure 9.11 montre deux micrographies d'une lame mince d'un échantillon de la gamme C. Dans ces images le dépôt est un peu aggloméré, mais on peut voir qu'une des particules est une nano-fibre d'un micromètre de longueur.

L'image 9.1.4(a) correspond à un cliché en fond noir pris à grandissement de 18k. On y distingue une section de fibre de carbone, le dépôt I1 d'environ 1  $\mu\text{m}$ , le dépôt de céramique et enfin le début du dépôt I2. L'interface fibre|I2 présente des décohésions avec quelques lieux de pontage, ce qui est classique de ce genre de composite C/C [5]. Les interfaces I1|alumine et alumine|I2 sont continues, le pyrocarbone I2 ne présente pas de phases désordonnées : il poursuit sa croissance sur la céramique avec une orientation similaire à celle du pyrocarbone I1.

La figure 9.1.4(b) est une image de la même zone en fond clair contrasté. Elle permet de distinguer la présence de porosités de taille de quelques dizaines de nanomètres au sein de l'agglomérat d'alumine.

Sur la figure 9.12 deux clichés MET en haute résolution (HRTEM) sont données toujours dans le cas de la gamme C. Plusieurs particules du dépôt, entourées de pyrocarbone, sont visibles. Les largeurs de ces nano-fibres sont comprises entre 10 et 20 nm.

Sur le cliché de droite l'interface carbone|céramique est visible : les plans de graphène s'organisent parallèlement à la surface de l'alumine et entourent la particule. Cette disposition du carbone parallèlement à la surface du dépôt de céramique est le seul type d'interface



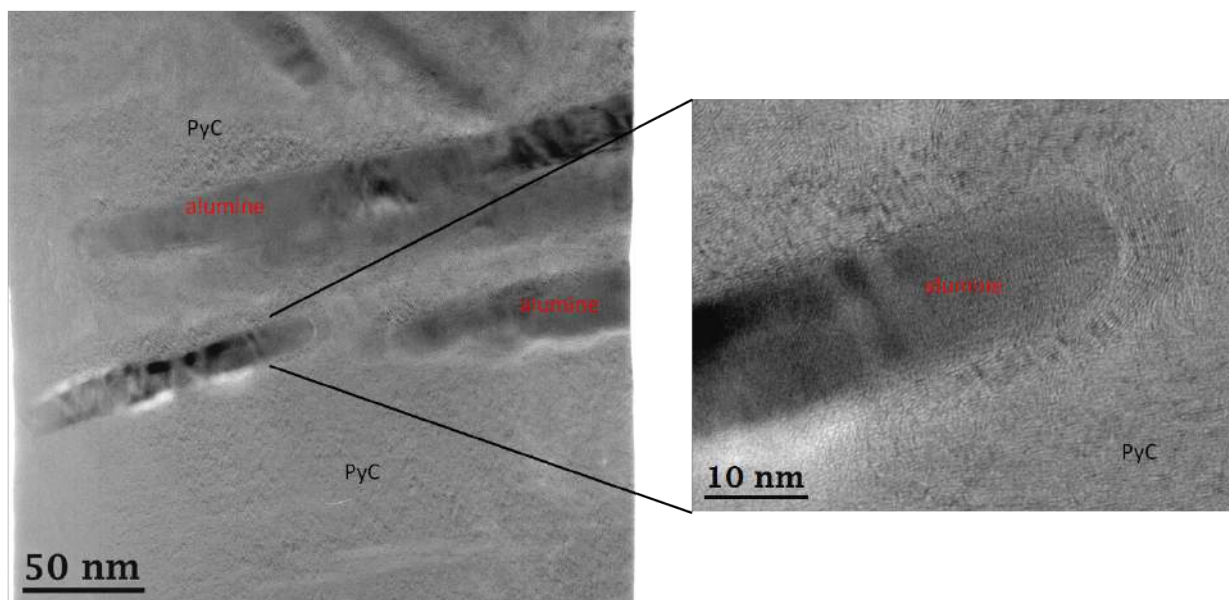


FIGURE 9.12 – Clichés HRTEM d'un échantillon de la gamme C

observé pour cet échantillon de la gamme C. L'interface carbone|alumine pour cette phase cristalline est peu favorable.

#### 9.1.4.2 Gamme D

La figure 9.13 présente deux clichés FCC obtenus à partir d'une lame mince de la gamme D. La figure 9.1.4.2(a) montre la succession d'interfaces fibre|I1|AlN|I2 à un agrandissement de 5,9k. De manière générale, comme pour la gamme C, il existe une décohésion fibre|I1 avec quelques pontages. Le dépôt d'AlN est une couche discontinue de grains de 100 à 300 nm d'épaisseur et de dimensions 150 à 500 nm de long déposées parallèlement à la surface de la fibre. La présence du nitrure d'aluminium n'entraîne pas de décohésion, aux interfaces PyCI1|AlN et AlN|PyCI2 et n'impacte pas l'organisation de la croissance des domaines de pyrocarbone pour la couche I2.

Plusieurs clichés HRTEM sont réalisés à partir de la lame mince de la gamme D, certains sont présentés aux figures 9.14 et 9.15. Sur la première figure deux interfaces pyrocarbone|AlN sont visibles. Pour deux grains différents les interfaces sont semblables, les plans de pyrocarbone I1 ou I2 sont orientés parallèlement à la surface du grain. Sur ces images à très fort grandissement ( $\geq 270k$ ) l'interface est cohésive.

En revanche sur les clichés de la figure 9.15 on observe des plans de carbone orientés perpendiculairement et parallèlement à la surface d'un même grain d'AlN. La position de la fibre vis-à-vis du grain permet de déterminer que le carbone en haut du grain sur l'image est du pyrocarbone I2. Il semblerait donc que le PyCI2 s'organise à la surface du AlN hexagonale en fonction de la face cristalline. Il est de plus remarquable que l'observation expérimentale de carbone perpendiculaire à la surface de AlN avait été démontrée possible par simulation au cours de la partie 1 du mémoire.

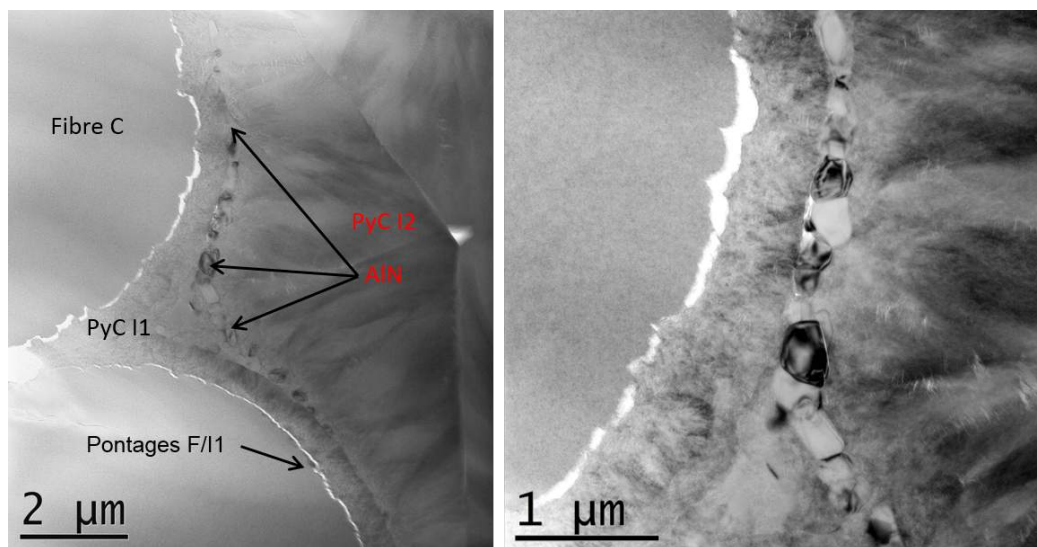


FIGURE 9.13 – Images MET obtenue à partir d'un échantillon de la Gamme D (a) Micrographie MET en fond noir (b) Micrographie MET en fond champ clair

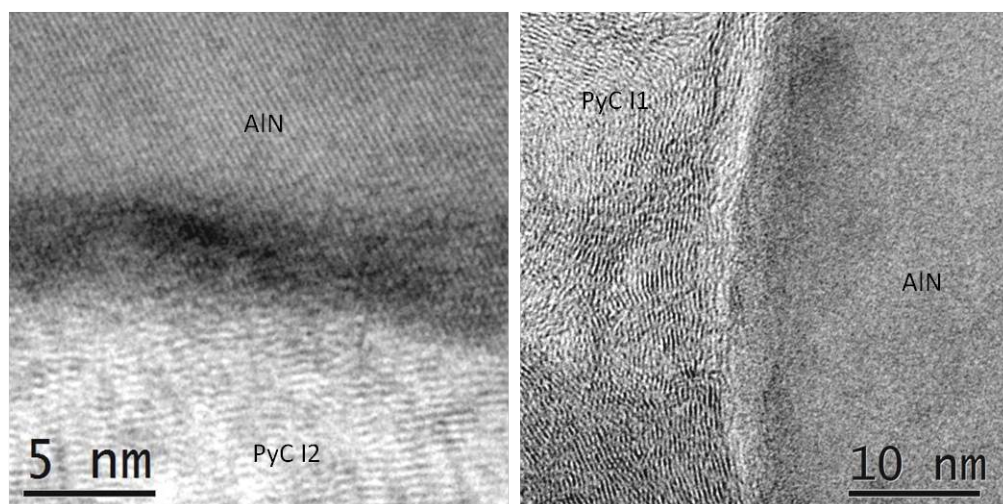


FIGURE 9.14 – Images HRTEM d'interfaces pyrocarbone|AlN de la gamme D

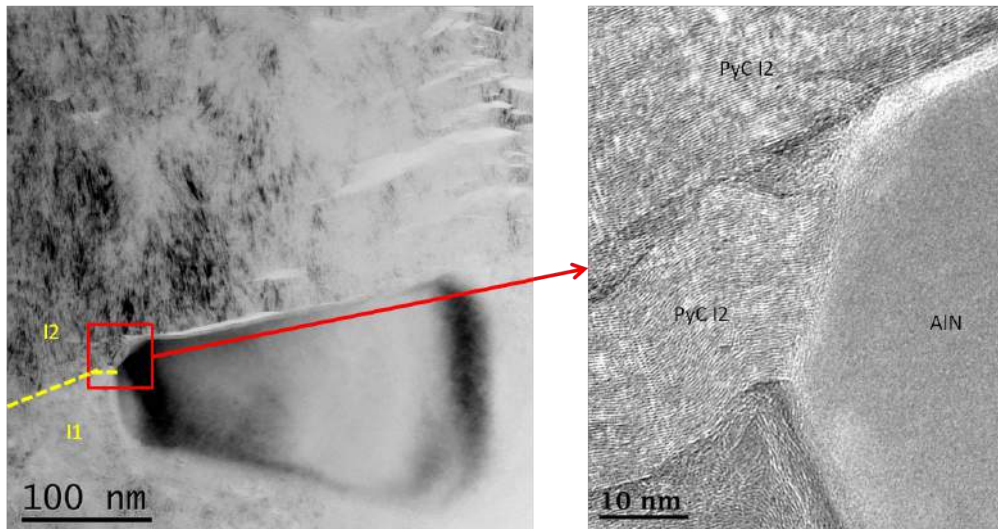


FIGURE 9.15 – Images HRTEM de l'interface particulière de la gamme D

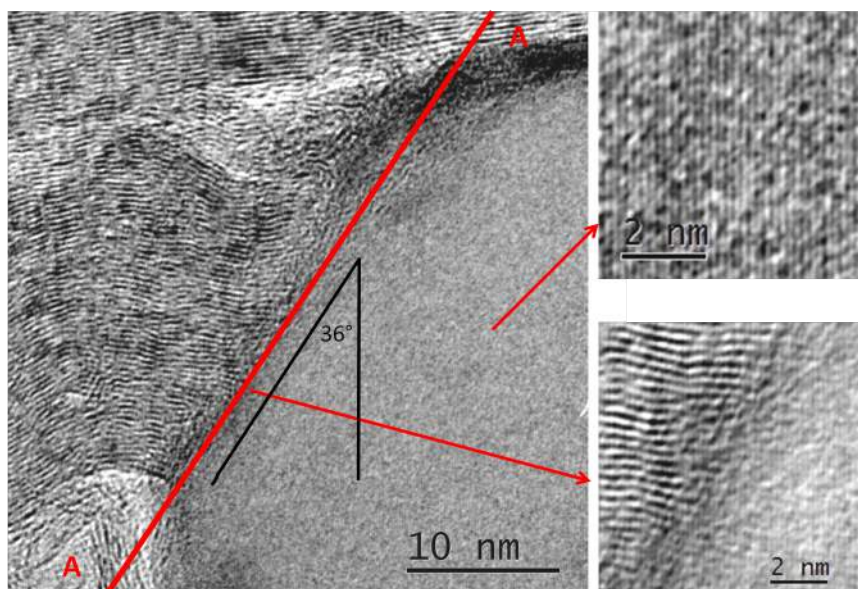


FIGURE 9.16 – Images HRTEM de l'interface particulière de la gamme D

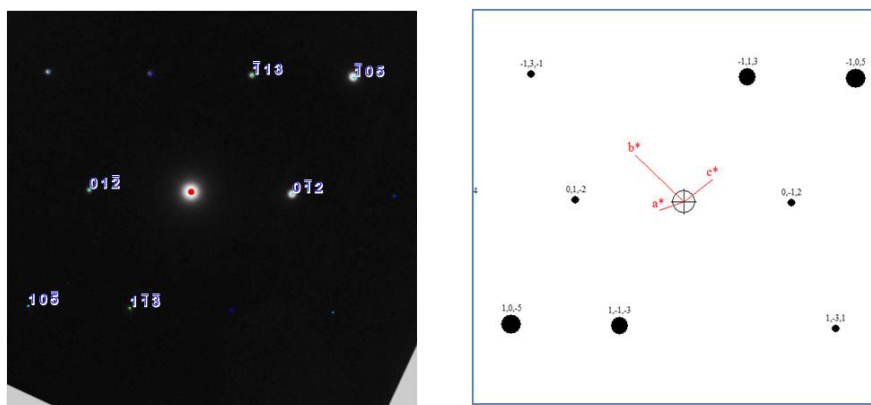


FIGURE 9.17 – Simulation d'un cliché de diffraction par le logiciel CrystalDiffract pour un axe de zone  $[521]$  superposé au cliché de diffraction électronique expérimental du grain 9.15. Le même cliché est simulé à droite dans le cas de l'utilisation du logiciel Carine

Ce parallèle avec la simulation nous a amené à caractériser de manière plus poussée l'interface. Sur la figure 9.16 un zoom de l'image HRTEM à l'interface et sur le grain de nitrure d'aluminium est présenté.

Un cliché de diffraction électronique est relevé pour le grain mono-cristallin d'AlN (figure 9.17). L'indexation des nœuds de diffraction électronique des clichés de diffraction permet d'identifier l'axe de zone  $[521]$  et valide une structure du grain mono-cristallin. Selon cet axe de zone et connaissant l'angle de  $36^\circ$  entre la surface et le plan  $(102)$  seul le plan  $(\bar{1}32\bar{1})$  est parallèle à la surface A/A.

Sur les quelques dizaines de grains observés au MET seul ce grain est apparu avec des plans de carbone non parallèles à la surface.

## 9.2 Propriétés mécaniques

Pour chaque type d'essai mécanique le nombre d'éprouvettes est limité. L'objectif est principalement de comparer les mesures obtenues sur les éprouvettes à celles de la référence et de s'assurer que le procédé d'élaboration n'a pas engendré de dégradation des propriétés mécaniques. La référence correspond à une préforme carbone densifiée en deux étapes de CVI (matrice I1/I2) n'ayant subi aucun autre traitement.

### 9.2.1 Essais de compression et de résilience

L'essai de compression uni-axiale consiste à placer une éprouvette entre deux plateaux et à appliquer une charge jusqu'à rupture du matériau. Les éprouvettes sont des cylindres, de 12 millimètres de diamètre et 23 millimètres de hauteur. Pour chaque gamme quatre éprouvettes sont testées. Le tableau 9.1 regroupe le module de Young calculé et la contrainte maximale pour chacune des gammes.

On n'observe pas de différence significative entre les modules et les contraintes uni-axiales des quatre gammes de matériaux. Cependant les quatre gammes contenant une phase



Gamme	$R_t$ (MPa)	Module (GPa)
A	$195 \pm 5$	$5,9 \pm 0,1$
B	$189 \pm 6$	$5,5 \pm 0,3$
C	$194 \pm 7$	$5,7 \pm 0,2$
D	$202 \pm 4$	$5,8 \pm 0,1$
Référence	$163 \pm 6$	3,4

TABLEAU 9.1 – Propriétés en compression des matériaux

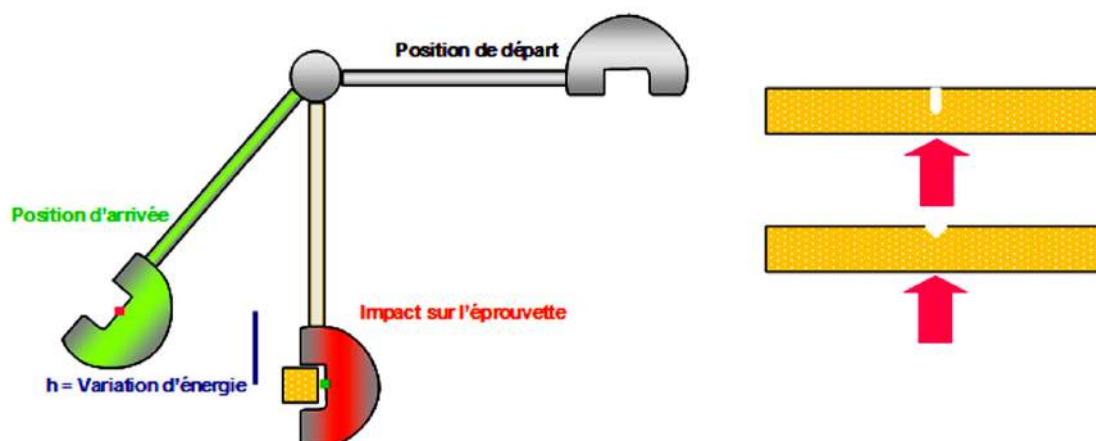


FIGURE 9.18 – Schéma de l'essai de Charpy permettant de déterminer la résilience

céramique présentent des caractéristiques en compression supérieures à celles du composite C/C de référence.

L'essai Charpy, appelé aussi essai de résilience, permet de caractériser le comportement d'un matériau entaillé soumis à un choc, selon un protocole normalisé. Une éprouvette de dimension  $10 \times 55 \times 10 \text{ mm}^3$  est entaillée en forme de U au centre de la longueur. L'éprouvette est ensuite placée sur deux appuis et un pendule vient percuter la face opposée à l'entaille à une vitesse comprise entre 1 et 4 m/s. La hauteur de remontée du pendule après le choc permet de déterminer l'énergie nécessaire pour rompre l'éprouvette, dite résilience. Un schéma de l'essai Charpy est présenté sur la figure 9.18.

Le tableau 9.2 regroupe les données obtenues pour ces essais. Deux éprouvettes sont testées par gamme de matériau. Les matériaux de l'étude ont des valeurs de résilience supérieures à celle de la référence. Ces matériaux sont donc plus enclins à absorber les chocs. D'une gamme à l'autre les variations sont plus faibles, avec des écarts de 1,5 à  $6 \text{ kJ/m}^2$ . À noter que seulement pour la gamme B l'écart entre les deux essais est élevé ( $4,4 \text{ kJ/m}^2$ ).

### 9.2.2 Essai de traction simple

Le moyen d'essai utilisé est une machine électromécanique à traverse mobile INSTRON 4505 avec un montage à mors hydrauliques. Les déformations longitudinales sont mesurées grâce à deux extensomètres à contact placés en vis-à-vis sur l'éprouvette. La vitesse de déplacement de la traverse est fixée à  $0,1 \text{ mm/min}$ . En parallèle, un capteur piézoélectrique fixé sur

Gamme	Résilience (kJ/m <sup>2</sup> )	
A	21,7	21,4
B	17,3	21,7
C	15,8	16,1
D	17,6	17,9
Référence	12,9	

TABLEAU 9.2 – Résiliences des matériaux obtenues selon le protocole de Charpy

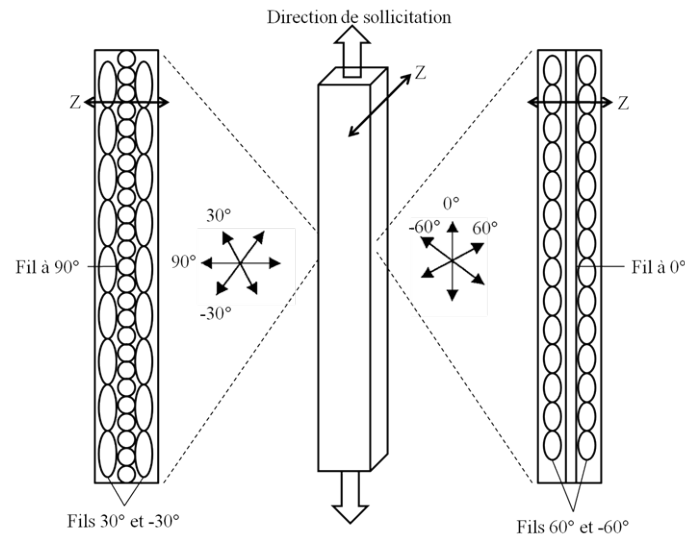


FIGURE 9.19 – Directions de sollicitation par rapport à l'organisation du renfort dans les éprouvettes pour les essais de traction monotone et cyclée

le mors du haut permet la détection au cours de la sollicitation des événements acoustiques. L'activité acoustique est initiée par le déplacement de dislocations, la rupture de particules ou de fibres, ou encore la croissance de fissures : elle est donc proportionnelle au nombre d'évènements d'endommagement du matériau.

Dans cette étude deux types d'éprouvettes servent aux essais de traction monotone : des barreaux de dimensions  $130 \times 10 \times 8 \text{ mm}^3$  et  $110 \times 25 \times 10 \text{ mm}^3$  avec une orientation fibreuse respective de  $[0, 60, -60]$  et  $[90, 30, -30]$  par rapport à la direction de sollicitation. Le schéma de la figure 9.19 illustre les orientations des fibres dans le matériau par rapport aux directions de sollicitations. Des talons en aluminium sont collés sur les éprouvettes au niveau de la zone de serrage des mors ce qui permet d'éviter l'endommagement des extrémités des barreaux, sans pour autant biaiser les mesures.

Les deux graphiques de la figure 9.2.2 donnent les courbes d'évolution de la contrainte en fonction de la déformation pour chacune des gammes d'élaboration ainsi que la référence et ce pour l'orientation fibreuse  $[0, 60, -60]$  (figure 9.2.2(a)) ainsi que  $[90, 30, -30]$  (figure 9.2.2(b)). Les tableaux 9.3 et 9.4 regroupent les principales propriétés extraites des courbes.

Il est important de souligner qu'un seul essai a été réalisé pour chaque gamme et chaque type d'éprouvette. Ces résultats ne peuvent être représentatifs des propriétés du matériau. Le but est de comparer l'essai par rapport à l'intervalle défini par les essais sur la référence.

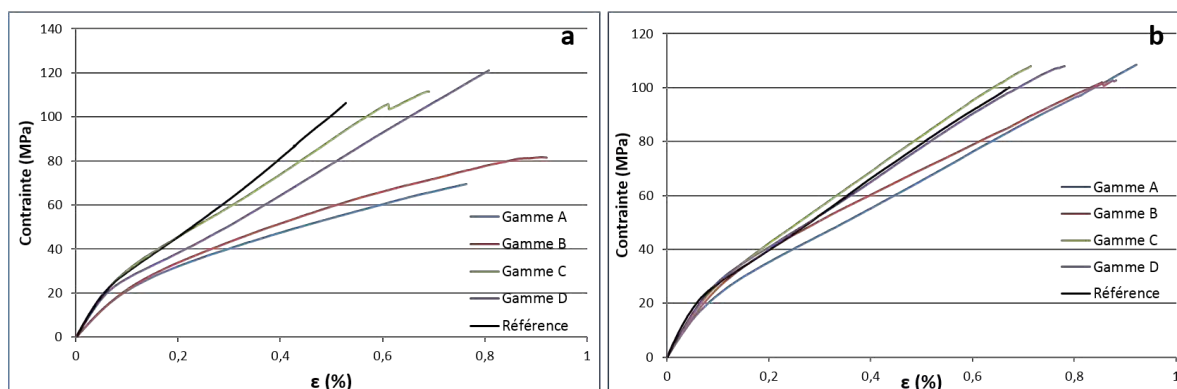


FIGURE 9.20 – Courbes de traction monotone pour les quatre gammes d’élaboration (a) Avec l’orientation des fibres 0, 60, -60 par rapport à l’axe de sollicitation (b) Avec l’orientation des fibres 90, 30, -30 par rapport à l’axe de sollicitation

	Référence	Gamme A	Gamme B	Gamme C	Gamme D
E (GPa)	$36 \pm 3$	25	25	37	36
$\sigma_r$ (MPa)	$107 \pm 12$	62	82	111	121
$\epsilon_r$ (%)	$0,6 \pm 0,1$	0,7	0,9	0,7	0,8

TABEAU 9.3 – Propriétés mécaniques en traction monotone des matériaux avec l’orientation des fibres [0, 60, -60] par rapport à l’axe de sollicitation

Sur l’ensemble des essais monotones, la première remarque est que, pour toutes les gammes, la déformation à la rupture est supérieure à la référence, avec des valeurs comprise entre 0,7 à 0,9% pour les matériaux élaborés contre 0,6% pour la référence. Deux types de comportements sont observés : les gammes A et B ont caractéristiques (module et contrainte à rupture) inférieures à celles de la référence, alors que le comportement mécanique des gammes C et D est similaire à celui de la référence. Les écarts les plus importants concernent les essais avec l’orientation des fibres [0, 60, -60] par rapport à l’axe de sollicitation : les modules de Young de la gamme A et B sont de 25 GPa respectivement, contre 36 GPa pour la référence. De même la contrainte maximale est de 62 et 82 MPa respectivement pour la gamme A et B, alors qu’elle est de 107 MPa pour la référence.

	Référence	Gamme A	Gamme B	Gamme C	Gamme D
E (GPa)	$37 \pm 3,5$	28	29	33	34
$\sigma_r$ (MPa)	$99 \pm 1,6$	102	108	108	108
$\epsilon_r$ (%)	$0,6 \pm 0,1$	0,9	0,9	0,7	0,7

TABEAU 9.4 – Propriétés mécaniques en traction monotone des matériaux avec l’orientation des fibres [90, 30, -30] par rapport à l’axe de sollicitation

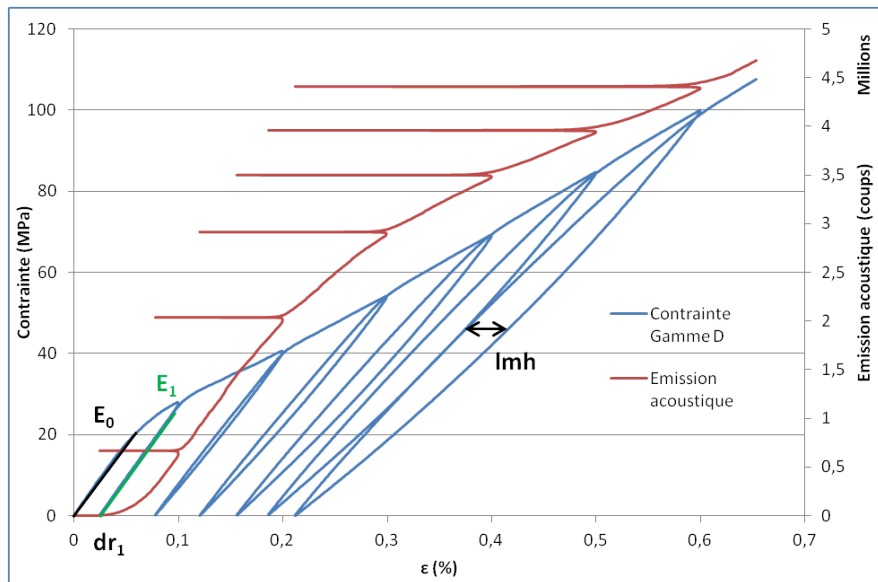


FIGURE 9.21 – Courbe contrainte/déformation et émission acoustique avec cycles charges décharges dans le cas de la gamme D

### 9.2.3 Essais de traction avec cycles de charges-décharges

Pour chaque gamme élaborée, un essai avec des cycles de charge-décharge d'un pas de 0,1% de déformation est réalisé pour une éprouvette dont les fibres sont orientées [0, 60, -60]. L'essai permet d'obtenir les renseignements suivants :

- Le paramètre d'endommagement qui traduit la dégradation du matériau, en suivant l'évolution du rapport  $E_i/E_0$  entre le module de Young pour chaque pas de cycle  $i$  et le module de Young initial.
- Les déformations résiduelles  $dr_i$  du matériau déterminées par la déformation à charge nulle qui existe à la décharge totale du cycle  $i$ . Ce paramètre traduit l'ouverture des fissures matricielles.
- L'ouverture des cycles, largeur à mi-hauteur  $l_{mh}$  qui renseigne sur les déplacements et les frottements qui apparaissent au niveau des fissures ou des décohésions fibre/matrice.

A titre d'exemple, la figure 9.21 représente la courbe de contrainte et l'émission acoustique en fonction de la déformation dans le cas de la gamme D. Pour chacune des gammes de matériaux, les courbes sont similaires. La rupture de l'éprouvette se produit après 7 à 9 cycles et l'écart de déformation associée à un cycle progresse au fur et à mesure que le nombre de cycles augmente.

Les courbes de l'évolution de l'endommagement au cours de l'essai cyclé sont données sur la figure 9.22. De manière générale, une petite augmentation de la rigidité par rapport à celle de la référence est observée. Deux catégories de matériaux se distinguent : la gamme A et la gamme B ont un comportement semblable à celui de la référence, avec un endommagement qui s'initie à partir de 35 MPa. L'allure des courbes est similaire à la référence, par contre la rupture intervient plus tardivement avec une contrainte avant rupture légèrement plus élevée que la référence (70 et 77 MPa pour la gamme A et B respectivement, contre 60



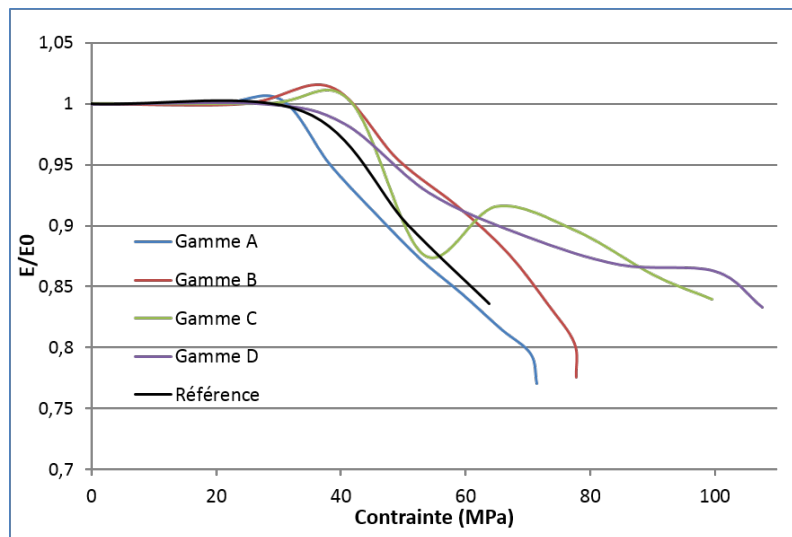


FIGURE 9.22 – Évolution de l'endommagement en fonction de la contrainte pour les différentes gammes élaborées

MPa pour la référence).

Les matériaux C et D ont aussi une contrainte de début d'endommagement de l'ordre de 35 MPa, mais la rupture intervient pour une contrainte de 100 et 108 MPa respectivement, ce qui est beaucoup plus élevé que celles de la référence.

Le graphique de la figure 9.2.3 expose l'évolution des déformations résiduelles en fonction de la contrainte pour les essais cyclés. Ici deux comportements sont observés. Les déformations résiduelles mesurées sur les gammes B, C et D sont similaires, inférieures à celles de la référence, l'écart augmentant avec la contrainte. La courbe obtenue pour la gamme A se démarque des autres gammes et de la référence. La déformation résiduelle apparaît plus tôt en contrainte, puis augmente presque linéairement jusqu'à la rupture.

Le graphique de la figure 9.2.3 traite de l'évolution de la largeur à mi-hauteur des cycles de traction en fonction de la contrainte. Globalement pour toutes les gammes d'élaboration elle est supérieure à celle de la référence. A nouveau deux types de comportement se distinguent. Pour les gammes A et B, dès que la contrainte de début d'endommagement est dépassée, la largeur à mi-hauteur croît rapidement. Pour les gammes C et D, l'évolution est similaire à celle de la référence, bien que les valeurs de la largeur à mi-hauteur soient un peu supérieures.

En résumé différentes caractérisations mécaniques ont été réalisées sur les quatre gammes d'élaboration. Le tableau 9.5 récapitule les propriétés des matériaux et les compare à la référence. Bien que le nombre d'essais ait été limité, on peut tirer quelques informations de la caractérisation mécanique.

On constate tout d'abord que les propriétés en compression et de résilience des matériaux de l'étude sont significativement plus élevées que celles d'une référence en composite C/C. L'introduction de la phase céramique a permis de renforcer le composite C/C pour ces deux modes de sollicitation. En traction monotone la présence de la phase céramique entraîne une baisse des caractéristiques dans le cas des gammes A et B, et est sans effet pour

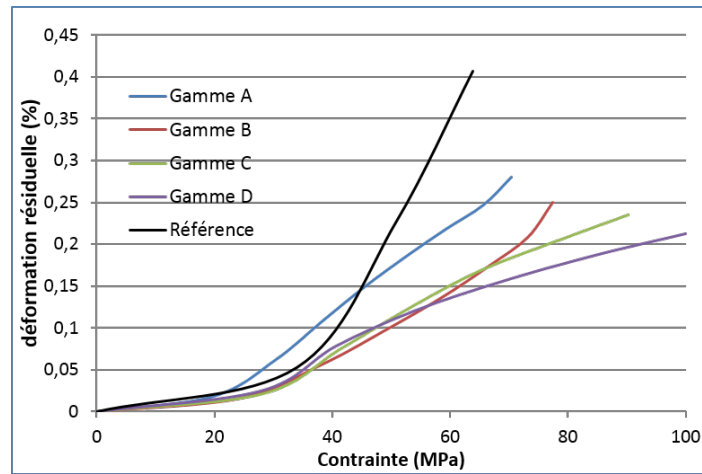


FIGURE 9.23 – Évolution des déformations résiduelles en fonction de la contrainte pour les différentes gammes élaborées

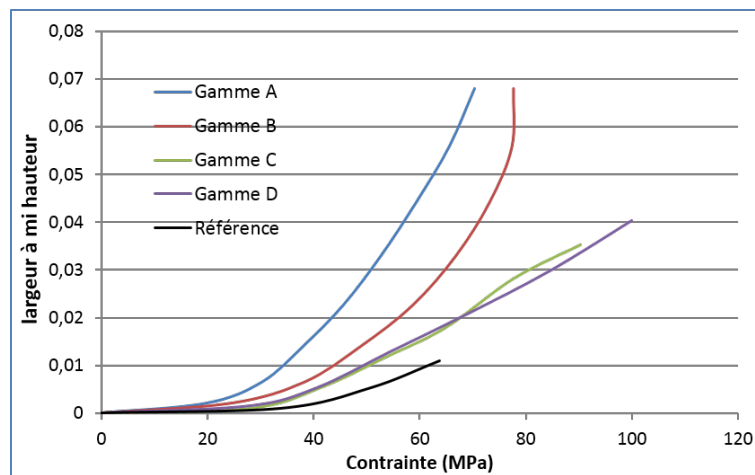


FIGURE 9.24 – Évolution de la largeur à mi-hauteur en fonction de la contrainte pour les différentes gammes élaborées

Gamme	comportement méca/Ref	taux de céramique	Morphologie	Répartition
A	+ (compression), - (traction)	0,4 %	2D	discontinue, homogène
B	+ (compression), - (traction)	0,8%	2D	continue, homogène
C	+ (compression), = (traction)	0,8%	1D	homogène, continue, agglomérats
D	+ (compression), = (traction)	0,6%	3D	homogène, continue, agglomérats

TABLEAU 9.5 – Récapitulatif des propriétés mécaniques vis-à-vis de la référence

les gammes C et D. L'application de cycles charge-décharge en traction met en évidence le comportement particulier des matériaux des gammes A et B, sur le paramètre de l'ouverture du cycle.

Dans le paragraphe suivant on cherchera à relier ces résultats mécaniques aux données micro-structurales des matériaux étudiés.

### 9.3 Discussion des résultats

Les différents moyens de caractérisation ont permis d'obtenir un nombre important d'informations sur les propriétés ainsi que la constitution de chacune des gammes élaborées. A l'aide des observations en microscopie optique et électronique à balayage, la répartition de la céramique dans les éprouvettes a été analysée. Trois cas de figures ont été rencontrés.

Le composite de la gamme A, pour lequel le taux massique de céramique est le plus faible, présente une répartition macroscopique homogène mais une répartition microscopique irrégulière. Le dépôt n'est pas observé sur toutes les fibres et lorsque cela est le cas, il ne forme pas une couche continue entre les pyrocarbones I1 et I2.

Dans les composites des gammes B et C, qui ont les taux de céramique les plus élevés, la répartition macroscopique et microscopique du dépôt est homogène, avec une couche continue tout autour de la couche I1 pour la majorité des fibres. La gamme C se distingue de la gamme B car le matériau contient des agglomérats de nanoparticules accumulées dans certains espaces inter-fibres.

Enfin le matériau de la gamme D est un matériau intermédiaire. Le dépôt de céramique n'est pas continu sur le pyrocarbone, mais des agglomérats sont présents dans certains espaces inter-fibres. Le taux de phase est plus faible que pour la gamme C étant donné que l'étape de carbonituration a entraîné une consommation ainsi qu'une réorganisation morphologique du dépôt.

La diffraction des rayons X sur des échantillons des différentes gammes d'élaboration a permis de définir partiellement la phase céramique. Pour les gammes A, B, et C de l'alumine  $\theta$  monoclinique semble être identifiée. Les faibles intensités et cristallinités des pics ne permettent pas de déterminer avec certitude le réseau cristallin.

La DRX sur l'échantillon de la gamme D permet d'identifier sans aucun doute du nitrure d'aluminium hexagonal, puisque tous les pics caractéristiques de cette structure sont visibles, malgré les pics intenses du carbone.

Les observations par microscopie électronique en transmission ont complété les caractérisations morphologiques et structurales des échantillons C et D. La diffraction électronique a confirmé l'identification cristallographique de la DRX pour les deux gammes de matériaux. De plus il a pu être observé que les deux types de dépôts, alumine ou nitrure d'aluminium, n'ont engendré aucune décohésion des interfaces I1|céramique et céramique|I2 et n'ont pas désorganisé les domaines de croissance du pyrocarbone.

Par ailleurs, grâce à l'imagerie en haute résolution certaines interfaces carbone|céramiques ont été visualisées à l'échelle nanométrique. Il s'avère qu'au contact de l'alumine, le pyrocarbone ne s'organise que selon des plans parallèles à la céramique quelle que soit la surface observée. En revanche dans le cas des grains d'AlN hexagonal (gamme D) on a identifié une interface où la croissance du pyrocarbone s'est faite de manière quasi-perpendiculaire à la surface. L'analyse par diffraction électronique a permis d'identifier avec une certitude raisonnable que cette surface correspond au plan cristallographique  $(\bar{1}32\bar{1})$ .

La caractérisation mécanique a dégagé deux catégories de matériaux : une constituée de la gamme C et D, l'autre constituée de la gamme A et B. Les propriétés mécaniques des gammes C et D sont identiques, voire meilleures que la référence. De leur côté les gammes A et B présentent en moyenne un comportement mécanique dégradé par rapport à la référence.

Les conditions d'élaboration des éprouvettes, définies dans le tableau 8.11 du chapitre 8, ont été choisies pour évaluer l'influence de plusieurs paramètres comme cela a été défini dans le paragraphe 8.2.2.3.

Grâce au tableau 9.5 qui regroupe les principales caractéristiques obtenues pour les quatre gammes, les relations paramètres d'élaboration-morphologie-propriétés peuvent être discutées. Entre les gammes A et B, aucun effet du taux d'alumine n'est constaté, si ce n'est que la répartition est continue dans la gamme B.

Entre les gammes B et C, le taux d'alumine est identique mais la morphologie est différente puisque pour C la céramique se présente sous forme de nano-fibres. Pour les deux gammes la répartition est homogène et continue, mais la gamme C se distingue par la présence d'agglomérats dans les espaces inter-fibres. D'un point de vue mécanique, les propriétés de la gamme C sont meilleures que celles de la gamme B. Une morphologie 1D ou une répartition avec des agglomérats sont donc plus favorables à de bonnes propriétés.

Entre les gammes C et D, la morphologie, la nature de la phase et le taux de céramique sont différents. Cependant la répartition au sein du composite et le comportement mécanique sont similaires : la nature de la phase céramique a donc un rôle secondaire sur les propriétés mécaniques.

De manière générale un cas favorable semble être un matériau avec un dépôt homogène, continue autour des fibres, avec des agglomérats entre les fibres, de nano-structures d'alumine ou de nitrure d'aluminium, associé à un taux massique d'environ 0,6 à 0,8%.

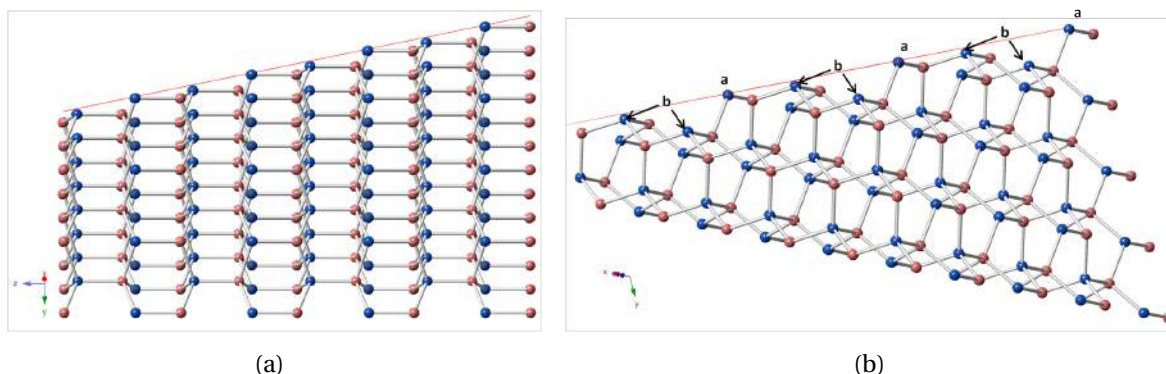


FIGURE 9.25 – Images obtenues par le logiciel CrystalMaker de deux angles de vue différents d'un cristal de nitrure d'aluminium sectionné de manière à faire apparaître la surface  $(\bar{1}3\bar{2}1)$ . Atomes bleus : azote, atomes roses : aluminium.

## Mise en relation de la simulation et de l'analyse micro-structurale

La caractérisation en MET de l'échantillon de la gamme D et en particulier l'interface observée sur la figure 9.16 permet d'établir un lien direct avec les interfaces simulées par CPMD au cours de la première partie. Il a donc été observé expérimentalement une interface carbone|AlN  $(\bar{1}3\bar{2}1)$  pour laquelle le carbone s'organise perpendiculairement à la surface sur plusieurs nanomètres. Comme cette surface ne fait pas partie de celles utilisées dans les systèmes simulés de la partie 1, nous nous sommes penchés sur sa constitution.

Les images de la figure 9.3 sont deux angles de vue de cette surface, obtenus grâce au logiciel CrystalMaker. Cette surface n'est pas un plan de haute symétrie ce qui rend difficile la visualisation si on se place selon les axes principaux du système hexagonal. Toutefois ces deux images donnent plusieurs informations sur la surface : elle semble neutre, les deux espèces atomiques sont accessibles par la surface et deux types d'azote existent. Sur la figure 9.25(b) les atomes d'azote signalés par un **a** ont deux liaisons pendantes tandis que ceux signalés par un **b** n'en ont qu'une. Cette dernière information est très intéressante car parmi les systèmes simulés dans la première partie, les atomes de surface du système B présentent aussi deux liaisons pendantes par atome. Ces liaisons pendantes doubles sont des sites très favorables à la formation d'une liaison fortement covalente avec le carbone et sont la principale source d'initiation des feuillets de graphène perpendiculaires à la surface.

D'autres interfaces carbone|AlN présentant des plans de carbone parallèles à la surface ont été étudiées en MET en cherchant à déterminer les surfaces de nitrure d'aluminium mises en jeu. La figure 9.26 montre une micrographie d'un grain entier de nitrure d'aluminium de l'échantillon D ainsi que des grossissements des interfaces. Trois interfaces ont été identifiées à l'aide de clichés de diffraction électronique : elles correspondent aux surfaces  $(10\bar{1}2)$ ,  $(0002)$  et  $(10\bar{1}1)$  du nitrure d'aluminium hexagonal. Ce sont des surfaces de haute symétrie sur lesquelles le carbone s'organise parallèlement, mais ne correspondent pas à celles simulées.

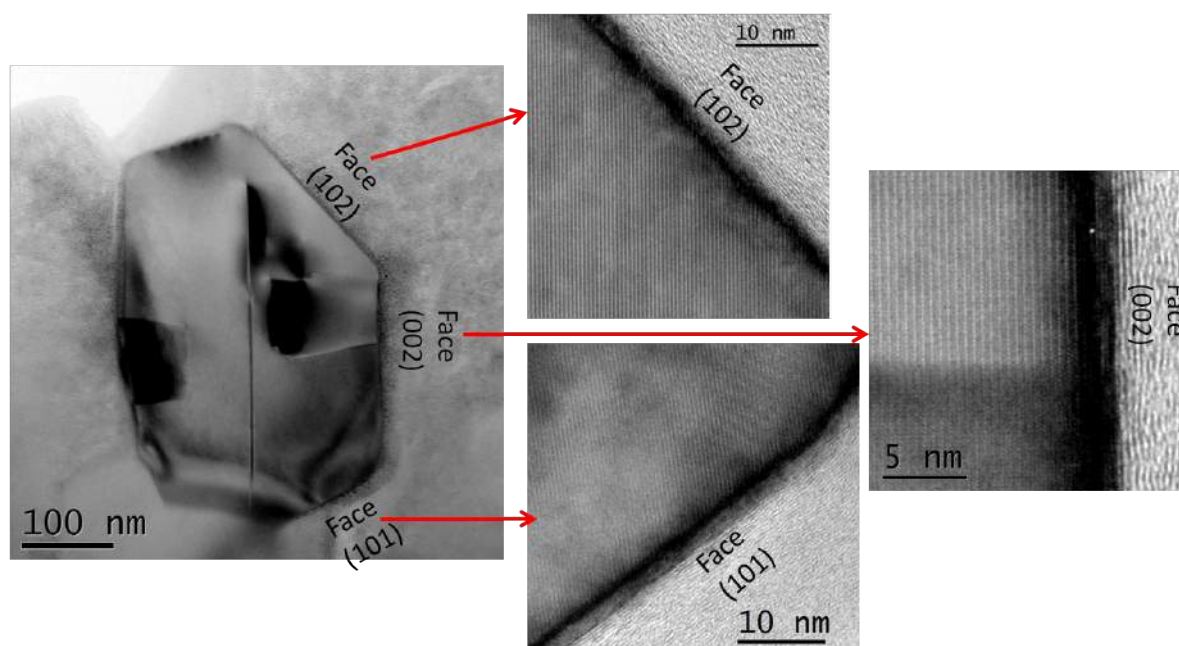


FIGURE 9.26 – Image en fond clair (à gauche,  $G=80k$ ) d'un grain d'AlN dans la matrice de pyrocarbone de l'échantillon D. Les images des interfaces sont prises en HRTEM à un grandissement de 270k.

Pour résumer, à partir de l'observation MET, nous avons apporté une preuve expérimentale de l'existence d'interfaces carbone|nitride d'aluminium avec une orientation des plans de pyrocarbone autre que parallèle à la surface de la céramique. Cependant, cette observation n'a pu être faite qu'une seule fois, à l'aide d'une technique ne permettant qu'une analyse très localisée du matériau. Ce type d'interface est donc possible mais non majoritaire au sein du matériau.

Toutefois ces résultats encouragent dans un futur proche à poursuivre l'identification des structures d'interfaces C|AlN tant sur le plan expérimental que par simulation. Une validation de l'approche choisie en dynamique moléculaire serait de simuler l'interface carbone|nitride d'aluminium en partant de la surface  $(\bar{1}32\bar{1})$ . Cette expérience est possible puisque c'est une surface neutre comme cela a été vu plus haut mais est limitée par les difficultés techniques à rentrer un tel système dans une boîte orthorhombique sans augmenter fortement le nombre d'atomes.

Une autre possibilité consisterait à définir les interfaces majoritaires à partir d'autres observations au MET d'échantillons massifs, d'identifier les surfaces correspondantes et, lorsque celles-ci remplissent les critères de neutralité, de simuler leurs formations. Enfin il serait aussi envisageable de s'appuyer sur des expériences de croissance de carbone par un procédé de type CVD ou ALD (atomique layer deposition) effectuées sur des substrats mono-cristallins de nitride d'aluminium ou d'alumine en privilégiant les surfaces simulées.

Le chemin qu'il reste à parcourir pour relier l'organisation à l'échelle atomique aux propriétés macroscopiques est encore long, mais ce résultat constitue un élément de progression dans la mise en relation entre science des matériaux et calculs *ab initio*.



# Conclusion de la deuxième partie

Dans cette deuxième partie du mémoire, le choix d'un procédé à intégrer au cycle de fabrication d'un composite C/C, sa mise au point à différentes échelles de matériaux, ainsi que la détermination des propriétés des éprouvettes résultantes ont été menés de bout en bout. Le chapitre bibliographique a apporté les connaissances utiles et nécessaires pour effectuer le choix du procédé le plus judicieux pour introduire de l'alumine et du nitrure d'aluminium sous forme nano-structurée dans les composites C/C : le procédé d'introduction de céramique sous forme de dépôt nano-structuré par voie aqueuse.

Au cours du chapitre 8 axé sur le développement de ce procédé dans le cadre d'une application aux composites C/C, plusieurs difficultés techniques ont été mises en évidence et résolues. Le pH initial de travail s'est révélé fortement influent sur le résultat (en particulier l'indice morphologique du dépôt). Bien que toutes les possibilités de synthèse n'ont pas pu être explorées, l'étude paramétrée partielle a permis de définir des conditions d'élaboration favorables à un dépôt de nano-structure d'alumine ou de nitrure d'aluminium. Quatre gammes d'élaboration ont pu être définies et réalisées. Une fois les composites fabriqués, les taux massiques de céramique présents dans les composites finaux fabriqués varient entre 0,5 et 0,9%.

Les éprouvettes ainsi élaborées ont été caractérisées par diverses méthodes dans le dernier chapitre. Il en ressort que les gammes C et D présentent les meilleures propriétés mécaniques parmi les quatre gammes, qui sont de plus légèrement améliorées vis-à-vis de la référence. La principale explication de ce résultat porte sur le fait que dans ces matériaux la répartition de la céramique est homogène voire continue sur la fibre et que des agglomérats de particules sont observés dans les espaces inter-fibres. Il est aussi important de souligner que ces dépôts n'ont engendré aucune décohésion entre les couche I1 et I2 de pyrocarbone, et n'ont pas perturbé le mode de croissance de la matrice lors de la densification.

Enfin, la caractérisation à l'aide du MET a montré l'existence des comportements de l'organisation des interfaces carbone|céramique similaires à ce qui a été observé en dynamique moléculaire lors de la partie 1.





# Conclusion générale

Dans ce mémoire, l'association d'un composite C/C du carbone avec deux céramiques à base d'aluminium (alumine et nitrure d'aluminium) a été étudiée à travers deux approches, résumées dans le schéma de la figure 9.27.

Dans une première partie la dynamique moléculaire *ab initio* et plus particulièrement celle du formalisme Car-Parrinello a été employée pour l'étude d'interfaces carbone|céramique. La synthèse bibliographique combinée à des calculs préliminaires a servi à définir les paramètres à utiliser (couples fonctionnelle/PP, cutoff,...) ainsi qu'une méthodologie pour former et caractériser ces interfaces. Un protocole de trempe du carbone à vitesse variable a été appliqué pour former les interfaces. Les systèmes de carbone seul présentent un caractère isotrope, des propriétés structurales et mécaniques proches de celles d'un carbone amorphe expérimental à densité similaire, ce qui valide la stratégie adoptée.

L'étude de quatre surfaces via la formation de cinq systèmes carbone|céramique a ainsi été réalisée : trois interfaces carbone|nitrure d'aluminium (systèmes A, B et C) et deux interfaces carbone|corindon (systèmes D et E). Deux catégories de nanotextures du carbone sont observées, en fonction des systèmes. Le carbone des systèmes A, C, D et E s'organise en feuillets de graphène avec une orientation parallèle à la surface de ces plans. Les liaisons carbone-céramique y sont limitées. La surface du système B est beaucoup plus favorable à la formation d'une interface forte lors de la trempe puisque des feuillets de graphène perpendiculaires à la surface se forment d'une surface à l'autre.

Les simulations de traction uni-axiales ont révélé trois catégories de comportements, fortement liés à l'organisation et aux propriétés des nanotextures de carbone. Le système B présente un module de Young proche de celui du nitrure d'aluminium correspondant et la rupture du nano-composite se produit au niveau de la première couche d'atomes de céramique, signe d'une interface forte.

Les systèmes A et C présentent plusieurs liaisons carbone-céramique malgré l'organisation des plans de carbone parallèlement à la surface. En conséquence le module de Young est légèrement plus faible que celui d'un carbone amorphe et la rupture se produit à l'interface.

Les systèmes D et E sont ceux qui présentent le plus faible nombre de liaisons carbone|céramique et une orientation parallèle à la surface des feuillets de graphène la plus grande. Les propriétés de traction uni-axiale qui en découlent sont mauvaises et le module de Young du système E est proche de la constante élastique  $C_{33}$  du graphite.

Dans une deuxième partie, un procédé pour introduire des dépôts d'alumine ou de nitrure d'aluminium nanostructurés dans un composite carbone/carbone a été développé. Il consiste à faire précipiter un précurseur d'aluminium dissous en solution aqueuse au sein de la préforme en favorisant la nucléation hétérogène. La maîtrise des paramètres du procédé, notamment le pH initial, permet le contrôle de la morphologie des particules constituant le dépôt.

Deux changements d'échelle successifs ont permis d'adapter correctement le procédé à des matériaux massifs de taille conséquente, compatible avec la réalisation d'éprouvettes d'essais mécaniques. L'application du procédé à une préforme carbonée est rendue possible par l'ajout d'une étape de traitement d'oxydation anodique qui modifie les fonctions de sur-

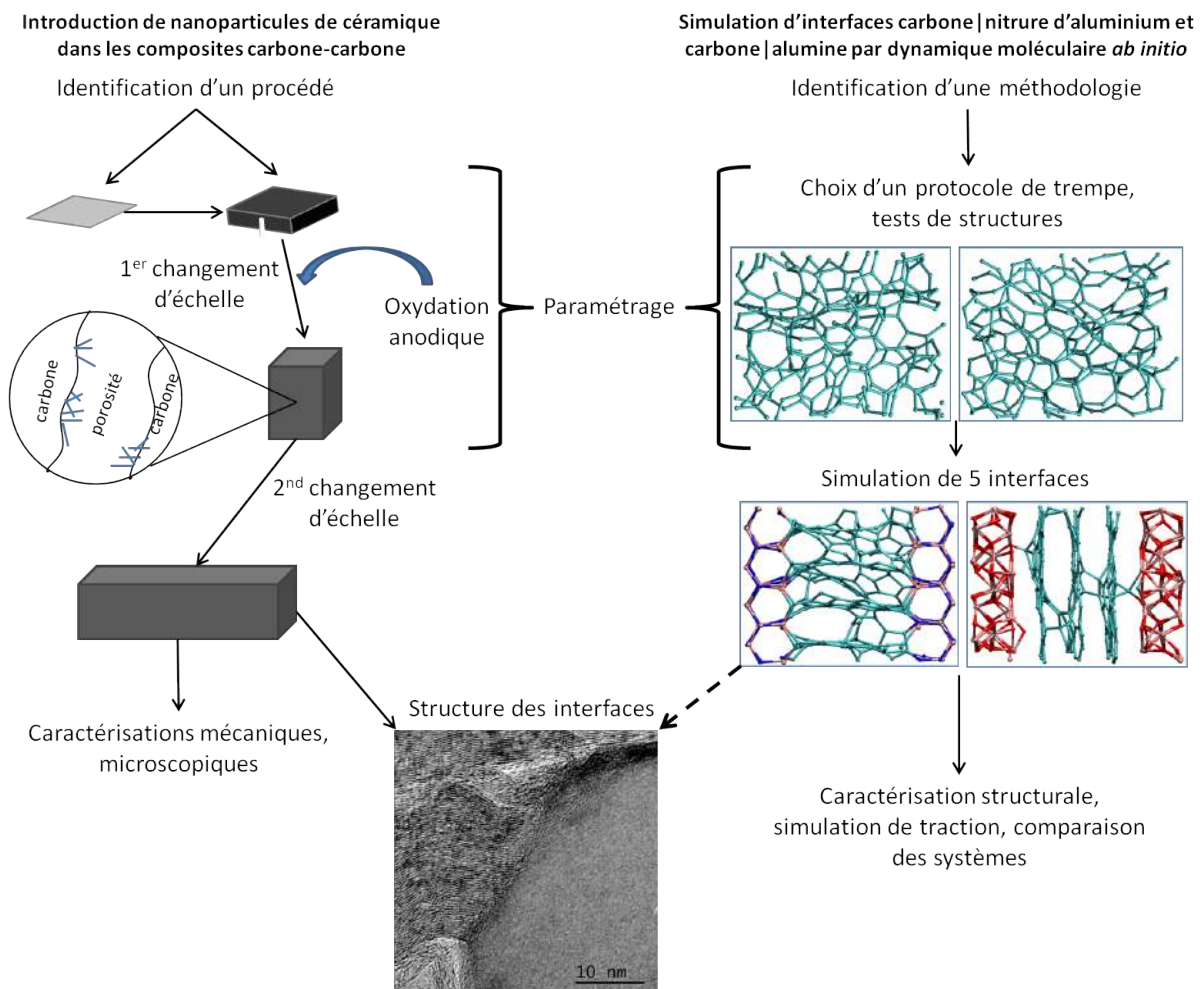


FIGURE 9.27 – Les deux voies d'étude de l'association carbone céramique à base d'aluminium

face du carbone et rend possible son mouillage par l'eau. Bien qu'à priori aucune différence de morphologie ne soit détectée à conditions égales entre un dépôt sur substrat plan et un dépôt au sein d'un échantillon fibreux, il apparaît que le confinement de la préforme réduit l'homogénéité du dépôt. Dans un composite C/C on parle ainsi d'une homogénéité globale car la céramique est présente dans tout le volume du matériau, mais le dépôt ne recouvre pas toute la surface disponible.

Grâce à l'étude paramétrée, quatre gammes d'élaboration d'éprouvettes ont été définies. Elles se distinguent les unes des autres par la morphologie, la phase ou la quantité du dépôt. Les éprouvettes élaborées ont été caractérisées par microscopie optique et électronique (MEB, MET), DRX ainsi que par plusieurs essais mécaniques.

L'introduction de céramique au sein d'une préforme C/C par voie aqueuse est à notre connaissance inédite. Même si le taux de phase est limité, la répartition au sein d'un composite semble homogène et la quantité de céramique introduite peut être augmentée en multipliant les cycles. Le dépôt de céramique introduit s'intègre bien dans le composite C/C puisque les analyses MET montrent qu'il forme des interfaces continues avec le carbone. Il faut souligner par ailleurs que le traitement d'oxydation anodique au stade II de densifica-

tion ne dégrade pas les propriétés du matériaux.

Les propriétés mécaniques des matériaux intégrant une phase céramique sont similaires, voire supérieures à celles d'un C/C de référence si la phase, d'alumine ou de nitrure d'aluminium, est répartie de manière homogène et continue autour des fibres, et occupe partiellement les espaces inter-fibres. Dans le cas de l'alumine un dépôt nano-structuré en nano-fibres semble être la morphologie la plus favorable.

Les deux grandes parties de ce mémoire se lient grâce à la caractérisation MET, puisqu'un type d'organisation structurale obtenu lors de la simulation d'interface carbone|AlN est observé expérimentalement dans un de nos matériaux. Bien qu'aucune surface identifiée par diffraction électronique ne corresponde aux systèmes simulés, ces résultats encouragent à la fois la poursuite des travaux sur d'autres interfaces carbone|céramique par notre méthode mais aussi l'approfondissement des observations expérimentales de telles interfaces.

En perspective plusieurs améliorations peuvent être envisagées pour qu'une modification plus marquée des propriétés du matériaux puisse éventuellement être observée. Maintenant que la démarche de l'étude entre le substrat plan et l'introduction dans une préforme est établi, un paramétrage complémentaire, notamment à faible  $pH_i$ , permettrait d'établir plus sûrement le lien entre les paramètres et la morphologie. Par ailleurs nous avons identifié un moyen d'empêcher la transformation morphologique lors de la carbo-nitruration de l'alumine. Des matériaux avec d'autres morphologies d'AlN peuvent être envisagés.

Pour pallier à la problématique de la faible prise de masse, outre une augmentation du nombre de cycles du procédé déjà évoquée une autre possibilité est l'ajout au préalable d'espèces réactives pour la croissance du dépôt au sein du composite. Par exemple il est assez facile d'introduire de la bohémite par procédé sol-gel, ou de micro-particules d'alumine via une imprégnation de préforme par solution colloïdale. Il suffirait ainsi de s'assurer que cette seconde source de matière dans les conditions thermodynamiques en solution aqueuse imposées puisse s'organiser en un dépôt nanostructuré comme cela a déjà été observé par Vayssieres [1].

Enfin cette étude pourrait s'étendre à d'autres types de céramiques, étant donnée la grande diversité de ces espèces en mesure de former des nano-structures en milieu aqueux.



# Bibliographie

- [1] L. Vayssieres. On the thermodynamic stability of metal oxide nanoparticles in aqueous solutions. *Int. J. of Nanotech.*, 2(4) :411–439, 2005.
- [2] F. Fontaine. *Composites à matrice carbone-oxyde et carbone nitrure*. PhD thesis, Université Bordeaux, 2011.
- [3] M. Podgorski. *Rôles des interfaces dans les propriétés macroscopiques de composites carbone/carbone*. PhD thesis, Thèse de l'Université de Bordeaux 1, 2009.
- [4] *Carbon-Carbon Materials and composites*. National Aeronautics and Space Administration, 1992.
- [5] R.H. Savage and D.L. Schaefer. Vapor lubrication of graphite sliding contacts. *J. of Applied Phys.*, 27 :136–138, 1956.
- [6] J.K. Lancaster. Transitions in the friction and wear of carbons and graphites sliding against themselves. *ASLE Transactions*, 18 :187–201, 1975.
- [7] C. R. Thomas. *What are carbon/carbon composites and what do they offer? Essentials of carbon/carbon composites*. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1993.
- [8] A.C. Pierson. *Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes*. Noyes Publications, 1996.
- [9] X. Bourrat. Electrically conductive grades of carbon black : structures and properties. *Carbon*, 31(2) :287–302, 1993.
- [10] A. Oberlin. *High resolution TEM studies of carbonization and graphitization*. Chemistry and physics of carbon. 1989.
- [11] J.-M. Leyssale, J.-P. Da Costa, C. Germain, P. Weisbecker, and G.L. Vignoles. Structural features of pyrocarbon atomistic models constructed from transmission electron microscopy images. *Carbon*, 50 :4388–4400, 2012.
- [12] H. Terrones and A.L. Mackay. From C<sub>60</sub> to negatively curved graphite. *Prog. in Cryst. Growth and Charact. of Mater.*, 34(1-4) :25–36, 1997.
- [13] T.W. Ebbesen and P.M. Ajayan. Large-scale synthesis of carbon nanotubes. *Nature*, 415(6383) :220–222, 1992.
- [14] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, and A.A. Firsov. Electric field in atomically thin carbon films. *Science*, 306(5696) :666–669, 2004.
- [15] E. Duvivier. *Cinétique d'oxydation d'un composite C/C*. PhD thesis, Thèse de l'université de Bordeaux 1, 2006.

- [16] S. Ahmed and M.H. Back. The role of the surface complex in the kinetics of the reaction of oxygen with carbon. *Carbon*, 23 :513–524, 1985.
- [17] S. Labruquere and X. Bourrat. Structure and oxidation of C/C : composites role of the interface. *Carbon*, 39 :971–84, 2001.
- [18] D.D.L. Chung. *Carbon fiber composites*. Butterworth Heinemann, 1994.
- [19] A. Evans, F. Zok, and J. Davis. The role of interfaces in fiber-reinforced brittle matrix composites. *Composites Sci. and Tech.*, 42 :3–24, 1991.
- [20] C. Droillard, J. Lamon, and X. Bourrat. Strong interfaces in CMCs : a condition for efficient multilayered intephases. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 365 :371, 1995.
- [21] B. Nguyen Van Sang-Trouvat. *Analyse et optimisation des interfaces dans les composites carbone/carbone à renfort fibreux*. PhD thesis, Thèse de l'Université de Bordeaux 1, 1996.
- [22] M. Rollin. *Composite C/C à interface modulée : élaboration et relation microstructure-comportement*. PhD thesis, Université Bordeaux1, 2007.
- [23] A. Mauchin. *Comportement mécanique à haute température de composites carbone/carbone*. PhD thesis, Université de Bordeaux1, 1997.
- [24] X.G. Want and J.R. Smith. Si/Cu interface structure and adhesion. *Phys. Rev. Lett.*, 95 :156102, 2005.
- [25] L. Martin, G. Vallverdu, H. Martinez, F. Le Crasa, and I. Baraille. First principles calculations of solid–solid interfaces : an application to conversion materials for lithium-ion batteries. *J. of Mater. Chem.*, 22 :22063–22071, 2012.
- [26] A. Hashibon, C. Elässer, Y. Mishin, and P. Gumbsch. First-principles study of thermodynamical and mechanical stabilities of thin copper film on tantalum. *Phys. Rev. B*, 76 :245434, 2007.
- [27] R. Vuilleumier. Density functional theory based ab initio molecular dynamics using the car parrinello approach. *Lect. notes in Phys.*, 1 :223–286, 2006.
- [28] A. Tilocca and A. Selloni. Structure and reactivity of water layers on defect-free and defective anatase TiO<sub>2</sub>(101) surfaces. *J. Phys. Chem. B*, 108 :4743–4751, 2004.
- [29] N. A. Marks, D. R. McKenzie, B. A. Pailthorpe, M. Bernasconi, and M. Parrinello. *Ab initio* simulations of tetrahedral amorphous carbon. *Phys. Rev. B*, 54(14), 1996.
- [30] V. Rosato, M. Celino, and L. Colombo. On the effect of quench rate on the structure of amorphous carbon. *Comput. Mater. Sci.*, 10 :67–74, 1998.
- [31] J. Houska, M. M. M. Bilek, O. Warschkow, D.R. McKenzie, and J. Vlcek. *Ab initio* simulations of nitrogen evolution in quenched CN<sub>x</sub> and SiBCN amorphous materials. *Phys. Rev. B*, 72, 2005.
- [32] N. Resta, C. Kohler, and H.-R. Trebin. Molecular dynamics simulations of amorphous Si–C–N ceramics : Composition dependence of the atomic structure. *J. Am. Ceram. Soc.*, 86(8) :1409–14014, 2003.
- [33] N.A. Marks. Evidence for subpicosencond thermal spikes in the formation fo tethra-hedral amorphous carbon. *Phys. Rev. B*, 56(5) :2441–2446, 1997.

- [34] S. Caravati, M. Bernasconi, T. D. Kühne, M. Krack, and M. Parrinello. Coexistence of tetrahedral- and octahedral-like sites in amorphous phase change materials. *Applied Phys. Lett.*, 91, 2007.
- [35] P. Weisbecker, J.M. Leyssale, H.E. Fischer, V. Honkimäki, M. Lalanne, and G.L. Vignoles. Microstructure of pyrocarbons from pair distribution function analysis using neutron diffraction. *Carbon*, 50 :1563–1573, 2012.
- [36] V.I. Ivashchenko and V.I. Shevchenko. First-principles study of the atomic and electronic structures of crystalline and amorphous  $B_4C$ . *Phys. Rev. B*, 80, 2009.
- [37] Pallier C., Leyssale J.-M., Truflandier L.A., Bui A.T., Weisbecker P., Gervais C., Fischer H.E., Sirotti F., Teyssandier F., and Chollon G. Structure of an amorphous boron carbide film : An experimental and computational approach. *Chem. of mater.*, 25 :2618–2629, 2013.
- [38] R. Car and M. Parrinello. Unified approach for molecular dynamics and density functional theory. *Phys. Rev. Lett.*, 55(22) :2471–2474, 1985.
- [39] A.D. Becke. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A*, 38(6) :3098–3100, 1988.
- [40] C. Lee, W. Yang, and R.G. Parr. Development of the colle-salvetti correlation energy formula unto a functional fo the electron density. *Phys. Rev. B*, 37(2) :785–789, 1988.
- [41] J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77 :3865, 1996.
- [42] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C.F. Chabalowski, and M.J. Frisch. *Ab Initio* calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields. *The J. of Phys. Chem.*, 98(45) :11623–11627, 1994.
- [43] *Computer simulation of liquids*. Oxford science publications, 1987.
- [44] S. Nosé. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. *J. Chem. Phys.*, 81(1) :511, 1984.
- [45] W.G. Hoover. Canonical dynamics : Equilibrium phase-space distributions. *Phys. Rev. A*, 31 :1695, 1985.
- [46] G.J. Martyna, M.L. Klein, and M. Tuckerman. Nosé-Hoover chains : the canonical ensemble via continuous dynamics. *The J. of Chem. Phys.*, 97(4) :2635–2644, 1992.
- [47] H.J.C. Berendsen, J.P.M. Postma, W.F. van Gunsteren, A. Dinola, and J.R. Hakk. Molecular dynamics with coupling to an external bath. *The J. of Chem. Phys.*, 81(8) :3684–3690, 1984.
- [48] G.J. Martyna, D.J. Tobias, and M.L. Klein. Constant pressure molecular dynamics algorithms. *J. of Chem. Phys.*, 101(5) :4177–4189, 1994.
- [49] P. Weisbecker, J.M. Leyssale, H.E. Fischer, V. Honkimäki, M. Lalanne, and G.L. Vignoles. Microstructure of pyrocarbons from pair distribution function analysis using neutron diffraction. *Carbon*, 50 :1563–1573, 2012.
- [50] N. Troullier and s J.L. Martin. A straightforward method for generating soft transferable pseudopotentials. *Sol. State Commun.*, 74(7) :613–616, 1990.



- [51] S. Goedecker, M. Teter, and J. Hutter. Seperable dual-space gaussian pseudopotentials. *Phys. Rev. B*, 54 :1703, 1996.
- [52] H.F. McMurdie, M.C. Morris, E.H. Evans, B. Paretzkin, J.H. de Groot, C.R. Hubbard, and Carmel S.J. Standard x-ray diffraction patterns, section 12 – data for 57 substances. *Natl Bur Stand*, 25 :5–69, 1975.
- [53] A. Kirfel and K. Eichhorn. Accurate structure analysis with synchrotron radiation. the electron density in  $Al_2O_3$  and  $Cu_2O$ . *Acta Cryst.*, A46 :271–284, 1990.
- [54] P.J.F. Harris. New perspectives on the structure of graphitic carbons. *Crit. Rev. Solid. State Mater. Sci.*, 30 :4925–4930, 2005.
- [55] D.S. Franzblau. Computation of ring statistics for network models of solids. *Phys. Rev. B*, 44 :4925–4930, 1991.
- [56] J. Han, W. Gao, J. Zhu, and S. Meng. Density-functional theory study of the microstructure, electronic structure, and optical properties of amorphous carbon. *Phys. Rev. B*, 75 :155418, 2007.
- [57] T. Petersen, I. Yarovsky, I. Snook, D.G. McCulloch, and G. Opletal. Microstructure of an industrial char by diffraction techniques and Reverse Monte Carlo modelling. *Carbon*, 42 :2457–2469, 2004.
- [58] N. Marzari and D. Vanderbilt. Maximally localized generalized wannier functions for composite energy bands. *Phys. Rev. B*, 56 :12847–12865, 1997.
- [59] D.G. McCulloch, A.R. Merchant, N.A. Marks, N.C. Cooper, P. Fizhenry, M.M.M. Bilek, and D.R. McKenzie. Wannier function analysis of tetrahedral amorphous networks. *Diamond and related materials*, 12 :2026–2031, 2003.
- [60] E.J. Seldin and C.W. Nezbeda. Elastic constants and electronmicroscope observations of neutronirradiated compressionannealed pyrolytic and singlecrystal graphite. *J. of App. Phys.*, 41 :3389–3401, 1970.
- [61] D. Gerlich, S.L. Dole, and A. Slacks. Elastic properties of aluminium nitride. *J. Phys. Chem. Solids*, 47(5) :437–441, 1986.
- [62] M. Kazan, E. Moussaed, and P. Nader, R. Masri. Elastic constants of aluminum nitride. *Phys. Stat. of Sol. (c)*, 4(1) :204–207, 2007.
- [63] R.G. Munro. Evaluated material properties for a sintered  $\alpha$ -alumina. *J. Am. Ceram. Soc.*, 80(8) :1919–1928, 1997.
- [64] W. Duan, B.B. Karki, and R.M. Wentzcovitch. High-pressure elasticity of alumina studied by first principles. *Am. Mineralogist*, 84 :1961–1966, 1999.
- [65] A.W. Roberston, C.S. Allens, Y.A. Wu, K He, J. Olivier, J. Neethling, A.I. Kirkland, and J.H. Warner. Spatial control of defect creation in graphene at the nanoscale. *Nature Commun.*, 3 :1144, 2012.
- [66] F. Banhart, J. Kotakoski, and A.V. Kreashennnikov. Structural defects in graphene. *ACS nano*, 2001.
- [67] N. Marzari and D. Vanderbilt. Maximally localized general wannier functions for composite energy bands. *Phys. Rev. B*, 56 :12847–12865, 1997.

- [68] N.A. Marks, N.C. Cooper, D.R. McKenzie, D.G. McCulloch, P. Bath, and S.P. Russo. A comparison of density functional, tight-binding and empirical methods for the simulation of amorphous carbon. *Phys. Rev. B*, 65 :075411, 2002.
- [69] P. Crocker and B. McEnaney. Oxidation and fracture of a woven 2D carbon-carbon composite. *Carbon*, 29(7) :881–885, 1991.
- [70] S. Fouquet, M. Rollin, R. Paillet, and X. Bourrat. Tribological behaviour of composites made of carbon fibres and ceramic matrix in the SiC system. *Wear*, 264 :850–856, 2008.
- [71] D. W. McKee. Borate treatment of carbon fibers and carbon/carbon composites for improved oxidation resistance. *Carbon*, 24(4) :737–741, 1986.
- [72] C. Verdon, O. Szwedek, S. Jacques, A. Allemand, and Y. Le Petitcorps. Hafnium and silicon carbide multilayer coatings for the protection of carbon composites. *Surf. and coating technology*, 230 :124–129, 2013.
- [73] A. Centeno, R. Santamaría, M. Granda, R. Menéndez, and C. Blanco. Improvement of thermal conductivity in 2D carbon–carbon composites by doping with TiC nanoparticles. *Mater. Chem. and Phys.*, 122 :102–107, 2010.
- [74] G. Zhang, R. Sebastian, T. Burkhart, and K. Friedrich. Role of monodispersed nanoparticles on the tribological behavior of conventional epoxy composites filled with carbon fibers and graphite lubricants. *Wear*, 292-293 :176–187, 2012.
- [75] U. Galan, Y. Lin, G.J. Ehlert, and H.A. Sodano. Effect of ZnO nanowire morphology on the interfacial strength of nanowire coated carbon fibers. *Composites Sci. and Tech.*, 71 :946–954, 2011.
- [76] H. Li, Z. Chen, K. Li, Q. Shen, Y. Chu, and Q. Fu. Wear behavior of SiC nanowire-reinforced SiC coating for C/C composites at elevated temperatures. *J. of the Eur. Cer. Soc.*, 33(15-16) :2961–2969, 2013.
- [77] K. Zhao, K. Li, and Y. Wang. Rapid densification of C/SiC composite by incorporating SiC nanowires. *Composites : Part B*, 45 :1583–1586, 2013.
- [78] M. Houille, A. Deneuve, J. Amadou, D. Begin, and C. Pham-Huu. Mechanical enhancement of C/C composites via the formation of a machinable carbon nanofiber interphase. *Carbon*, 46 :76–83, 2008.
- [79] J. Zhang, S. Liu, J. Lin, H. Song, J. Luo, E. Ammar, Y. Huang, X. Ding, J. Gao, S. Qi, and C. Tang. Self-assembly of flowerlike AlOOH (boehmite) 3d nanoarchitectures. *J. Phys. Chem. B*, 110 :14249–14252, 2006.
- [80] F. Shao, J. Sun, L. Gao, S. Yang, and J. Luo. Forest-like TiO<sub>2</sub> hierarchical structures for efficient dye-sensitized solar cells. *J. Mater. Chem.*, 22 :6824, 2012.
- [81] J.-C. Lee, K.-S. Park, T.-G. Kim, H.-J. Choi, and Y.-M. Sung. Controlled growth of high-quality TiO<sub>2</sub> nanowires on sapphire and silica. *Nanotechnology*, 17 :4317–4321, 2006.
- [82] Y. Tang, H. Cong, Z. Wang, and H.-M. Cheng. Synthesis of rectangular cross-section AlN nanofibers by chemical vapor deposition. *Chem. Phys. Lett.*, pages 171–175, 2005.
- [83] C.-C. Chang, J.-L. Wu, H.-H. Yang, S.-J. Lin, and S.-Y. Chang. Synthesis and growth twinning of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanowires by simple evaporation of Al–Si alloy powder. *Cryst. Eng. Comm.*, 14 :1117–1121, 2012.

- [84] H.K. Seong, S.Y. Lee, H.J. Choi, T.H. Kim, and S.K. Lee. Fabrication and electrical transport properties of CVD grown silicon carbide nanowires (SiC NWs) for field effect transistor. *Mater. Science Forum*, (527-529) :771–774, 2006.
- [85] S. Hans, Jin W., T. Tang, C. Li, D. Zhang, X. Liu, Han J., and C. Zhou. Controlled growth of gallium nitride single-crystal nanowires using a chemical vapor deposition method. *J. of Mater. Res.*, 18(2) :245–249, 2003.
- [86] D.P. Yu, C.S. Lee, I. Bello, X.S. Sun, Y.H. Tan, G.W. Zhou, Z.G. Bai, and S.Q. Feng. Synthesis of nano-scale silicon wires by excimer laser ablation at high temperature. *Solid state comm.*, 105(6) :403–407, 1988.
- [87] Y.F. Zhang, Y.H. Tang, X.F. Duan, Y. Zhang, C.S. Lee, N. Wang, I. Bello, and S.T. Lee. Yttrium–barium–copper–oxygen nanorods synthesized by laser ablation. *Chem. Phys. Lett.*, 323(1-2) :180–184, 2000.
- [88] P. Zhang, D. Chen, and X. Jiao. Fabrication of flexible  $\alpha$ -alumina fibers composed of nanosheets. *Eur. J. of Inorg. Chem.*, page 4167–4173, 2012.
- [89] W.S. Dong, F.-Q. Lin, C.-L. Liu, and M.-Y. Li. Synthesis of ZrO<sub>2</sub> nanowires by ionic-liquid route. *J. of Coll. and Int. Sci.*, 333 :734–740, 2009.
- [90] S.-M. Zhou, G.-Y. Zhu, Y.-Q. Wang, S.-Y. Lou, and Y.-M. Hao. Sonochemical preparation of massive CrO<sub>2</sub> nanowires. *Chem. Eng. J.*, 174 :432–435, 2011.
- [91] C. Pétrier, N. Gondrexon, and P. Boldo. Ultrasons et sonochimie. *techniques de l'ingénieur*, (AF 6 310), 2008.
- [92] X. Y. Chen, H. S. Huh, and S. W. Lee. Hydrothermal synthesis of boehmite ( $\gamma$  - AlOOH) nanoplatelets and nanowires : pH-controlled morphologies. *Nanotechnology*, 18(285608), 2007.
- [93] A. Khalid Abdelazez Mohamed, P. Hong, W. Kangbing, and H. Kaixun. Hydrothermal preparation of nanostructured manganese oxides (MnO<sub>x</sub>) and their electrochemical and photocatalytic properties. *Chem. Eng. J.*, 172, 2011.
- [94] L. Vayssieres. An aqueous solution approach to advanced metal oxide arrays on substrates. *Applied Phys. A*, 89 :1–8, 2007.
- [95] F. Puel, S. Veessler, and D. Mangin. Cristallisation : aspects théoriques. *Techniques de l'ingénieur*, (J 2 710), 2005.
- [96] M. Kahlweit. Ostwald ripening of precipitates. *Adv. in Coll. and Int. Sci.*, 5(1) :1–35, 1975.
- [97] P.R. Wolde, M.J. Ruiz-Montero, and Daan Frenkel. Simulation of homogeneous crystal nucleation close to coexistence. *Faraday Discuss.*, 104 :93–110, 1996.
- [98] R.C. Tolman. The general principles of equilibria in divided systems. *J. Am. Chem. Soc.*, 35(4) :307–3016, 1913.
- [99] R.G. Sthol and P.I. De Bryun. Thermodynamic stabilization of colloids. *J. of Coll. Int. Sci.*, 75 :185–198, 1980.
- [100] B. Mutaftschiev. *The atomistic nature of crystal growth*. Springer, 2001.
- [101] 2013.

- [102] L.E. Greene, B.D. Yuhas, w M. La, D. Zitoun, and P. Yang. Solution grown zinc oxide nanowires. *Inorg. chem.*, 45 :7535–7543, 2006.
- [103] B. Liu and E.S. Aydil. Growth of oriented single crystalline rutile TiO<sub>2</sub> nanorods on transparent conducting substrates for dye sensitized solar cells. *J. Am. Chem. Soc.*, 131 :3985–3990, 2009.
- [104] L.E. Greene, M. Law, J. Goldberger, F. Kim, J.C. Johnson, Y. Zhang, R.J. Saykally, and P. Yang. Low-temperature wafer-scale production of ZnO nanowire arrays. *Angew.Chem.Int.Ed.*, 42 :3031–3034, 2003.
- [105] W. Guo, C. Xu, X. Wang, S. Wang, C. Pan, C. Lin, and Z.L. Wang. Rectangular bunched rutile TiO<sub>2</sub> nanorod arrays grown on carbon fiber for dye-sensitized solar cells. *J. Am. Chem. Soc.*, 134 :4437–4441, 2012.
- [106] A.A. Palmer, P. Bénéth, and D.J. Wesolowski. Aqueous high-temperature solubility studies : The solubility of boehmite as functions of ionic strength (to 5 molal, NaCl), temperature (100–290°C), and pH as determined by in situ measurements. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(13) :2081–2095, 2001.
- [107] I. Levin and D. Brandon. Metastable alumina polymorphs : Crystal structures and transition sequences. *J. Am. Chem. Soc.*, 81(8) :1995–2012, 1998.
- [108] M. Digne, P. Sautet, P. Raybaud, H. Toulhoat, and E. Artacho. Structure and stability of aluminum hydroxides : A theoretical study. *J. Phys. Chem. B*, 106 :5155–5162, 2002.
- [109] J-P. Jolivet, E. Tronc, and C. Chanéac. Iron oxides : From molecular clusters to solid. a nice example of chemical versatility. *C. R. Geoscience*, 338 :488–497, 2006.
- [110] Lippens B.C. *Structure and texture of aluminas*. PhD thesis, Deft, Pays-Bas, 1961.
- [111] Calvet E., Bboivinet P., Noel M., Thibon H., Maillard A., and Tertian R. Contribution a l'étude des gels d'alumine. *Bulletin de la Société Chimique de France*, 19 :99–108, 1952.
- [112] Lippens B.C and Steggerda J.J. *Physical and chemical aspect of adsorbents and catalysts*. London : Academic Press, 1970.
- [113] X. Krokidis, P. Raybaud, A.E. Gobichon, B. Rebours, P. Euzen, and H. Toulhoat. Theoretical study of the dehydration process of boehmite to  $\alpha$  -alumina. *J. Phys. Chem. B*, 105 :5121–5130, 2001.
- [114] Yopps J.A. and Fuerstenau D.W. The zero point of charge of  $\alpha$ -alumina. *J. of Coll. Sci.*, 19(1) :61–71, 1964.
- [115] Tombacz E., Dobos A., Szekeres M., Narres H.D., Klumpp E., and Dekany I. Effect of pH and ionic strength on the interaction of humic acid with aluminium oxide. *Colloid Polym Sci*, 278 :337–345, 2000.
- [116] Madsen L. and BLokhus A.M. Adsorption of benzoic acid on  $\alpha$ -alumina and  $\beta$ -boehmite. *J. of Coll. and Inter. Sci.*, 166(1) :259–262, 1994.
- [117] B.-H. Hong, K.-M. Fang, L. Xiang, and Q. Liu. Synthesization and crystallization mechanism of nano-scale -AlOOH with various morphologies. *Int. J. of Minerals, Metallurgy and Mater.*, 17(3), 2010.
- [118] J. Zhang, S. Liu, J. Lin, H. Song, J. Luo, E. M. Elssfah, E. Ammar, Y. Huang, X. Ding, J. Gao, S. Qi, and C. Tang. Self-assembly of flowerlike AlOOH (Boehmite) 3D nanoarchitectures. *J. of Phys. Chem. B*, 110 :14249–14252, 2006.

- [119] L. Zhang, X. Jiao, D. Chen, and M. Jiao.  $\gamma$ -AlOOH nanomaterials with regular shapes : Hydrothermal fabrication and  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  adsorption. *Eur. J. Inorg. Chem*, pages 5258–5264, 2011.
- [120] C.L. Lu, J.G. Lv, L. Xu, X.F. Guo, W.H. Hou, Y. Hu, and H. Huang. Crystalline nanotubes of  $\gamma$ -AlOOH and  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  : hydrothermal synthesis, formation mechanism and catalytic performance. *Nanotechnology*, 20, 2009.
- [121] Y. Mathieu, B. Lebeau, and V. Vatchev. Control of the morphology and particle size of boehmite nanoparticles synthesized under hydrothermal conditions. *Langmuir*, 23 :9435–9442, 2007.
- [122] Nguefack M., Popa A.F., Rossignol S., and Kappenstein C. Preparation of alumina through a sol-gel process. synthesis, characterization, thermal evolution and model of intermediate boehmite. *Phys. Chem. Chem. Phys*, 5 :4279–4289, 2003.
- [123] Fitzgerald J.J., Piedra G., Dec S.F., Seger M., and Maciel G.E. Dehydration studies of a high-surface-area alumina (pseudo-boehmite) using solid-state  $^1\text{H}$  and  $^{27}\text{Al}$  NMR. *J. Am. Chem. Soc.*, 119 :7832–7842, 1997.
- [124] J. Zheng and B. Forslund. Carbothermal synthesis of aluminum oxynitride (ALON) powders : Influence of starting materials and synthesis parameters. *J. of the Eur. Cer. Soc.*, 15 :1087–110, 1995.
- [125] *Carbide, nitride and boride materials synthesis and processing*, pages 79–110. Ed. Chapman and Hall, 1997.
- [126] H. Tada. Decomposition reaction of hexamine by acid. *J. Am. Chem. Soc.*, 82(2) :255–263, 1960.
- [127] J.G. Strom and H. Won Jun. Kinetics of hydrolysis of methanamine. *Pharm. Bull.*, 69(12) :1261–1263, 1975.
- [128] N. Bonnard, M. Falcy, E. Pasquier, and J-C. Protois. Aldéhyde formique et solution aqueuse. Technical report, INRS, 2011.
- [129] Bröll ; D., C. Kaul, A. Krammer, T. Richter, M. Jung, H. Vogel, and P. Zehner. Chemistry in supercritical water. *Angew. Chem. Int. Ed*, 38(20) :2998, 1999.
- [130] G. Akgül and A. Kruse. Hydrothermal disproportionation of formaldehyde at subcritical conditions. *The J. of Supercritical fluids*, 73 :43–50, 2013.
- [131] Z. Wen, L. Zhu, W. Mei, Y Li, L. Hu, L. Sun, W. Wan, and Z. Ye. A facile fluorine-mediated hydrothermal route to controlled synthesis of rhombus-shaped  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanorod arrays and their application in gas sensing. *J. of Mater. Chem. A*, 1 :7511–7518, 2013.
- [132] R.A. Portier, P. Vermaut, and B. Jouffrey. Diffraction électronique : illumination parallèle. *techniques de l'ingénieur*, (M4 127), 2008.
- [133] G. Fradet. *Physico-chimie de l'interface fibre/matrice. Applications aux composites Carbone/Carbone*. PhD thesis, Université Bordeaux1, 2013.
- [134] Q-M. Gong, X. Li, X.D. Bai, D. Li, and J. Liang. The effect of carbon nanotubes on the microstructure and morphology of pyrolytic carbon matrices of C-C composites obtained by CVI. *Composites Sci. and Tech.*, 65 :1112–1119, 2005.

- [135] K. Nakahigashi, H. Ishibashi, and S. Minamigawa. Electron density distribution in AlN from powder X-ray diffraction data by the maximum-entropy method. *J. Phys. Chem. Sol.*, 54(4) :445–452, 1993.
- [136] S.M. Ahmed. Studies of the double layer at oxide-solution interface. *J. of Phys. Chem.*, 73(11) :3546–3555, 1969.
- [137] G. Wulff. *Kristallogr.*, 34(449), 1901.



# Annexe A

## Obtention de la relation du PZIT [1]

Soient des nanoparticules d'oxyde métallique dans une solution aqueuse contenant un électrolyte AB d'ions non complexant. Pour une force ionique fixée la composition de surface des particules est définie par :

$$\sigma_0 = F(\Gamma_{H^+} - \Gamma_{OH^-}) \quad (A.1)$$

Avec F la constante de Faraday,  $\Gamma_i = n_i/A$  la densité d'adsorption où  $n_i$  est le nombre de moles de l'espèce i adsorbée et A la surface de l'adsorbant. Ainsi au point de charge nulle (PZC)  $\sigma_0 = 0$  car  $\Gamma_{H^+} = \Gamma_{OH^-}$  et/ou  $\Gamma_{H^+} = 0$  et  $\Gamma_{OH^-} = 0$ . L'enthalpie libre de surface d'un solide s'écrit :

$$G^{surf} = \gamma A + \sum_j \mu_j n_j^{surf} \quad (A.2)$$

A température constante, on obtient l'équation de Gibbs Duhem :

$$A d\gamma + \sum_j n_j^{surf} d\mu_j = 0 \text{ soit } d\gamma = - \sum_j \Gamma_j d\mu_j \quad (A.3)$$

Comme la surface d'oxydes métalliques a une charge électrostatique dans l'eau, le potentiel électrochimique s'écrit :

$$\mu_j^* = \mu_j + z_j F \Psi \quad (A.4)$$

Si seuls les ions hydroxydes et les protons sont pris en compte, on obtient à partir de A.3 :

$$d\gamma = -(\Gamma_{H^+} d\mu_{H^+} + \Gamma_{OH^-} d\mu_{OH^-}) \quad (A.5)$$

Si on se place dans des conditions basiques, le terme de protons est nul ce qui donne combiné avec A.1 et A.4 :

$$d\gamma = -\frac{\sigma_0}{F} d\mu_{OH^-} - \sigma_0 d\Psi_0 \quad (A.6)$$

L'équation A.6 est constitué d'une contribution chimique (premier terme) et d'une contribution électrostatique (second terme). Elle montre que  $\gamma$  est maximum lorsque pH=PZC, où  $\sigma_0$  et  $\Psi$  sont tous les deux nuls. Le modèle d'adsorption de Langmuir est adopté, à savoir que l'on suppose que tous les sites de surface sont équivalents et que l'énergie d'adsorption est indépendante de la densité d'adsorption. Par ces choix la contribution chimique s'écrit :

$$d\mu_{OH^-} = 2RT \left[ \frac{\sigma_{max}}{\sigma_{max}^2 - \sigma_0^2} \right] d\sigma_0 \quad (A.7)$$



Si un modèle double couche est adopté pour la charge électrostatique, la densité de charge de la couche de diffusion  $\sigma_d$  via l'équation de Grahame s'écrit :

$$\sigma_0 = -\sigma_d = \frac{4FI}{\kappa} \sinh\left(\frac{F\Psi_0}{2RT}\right) \quad (\text{A.8})$$

Ici  $\Psi_0$  est le potentiel de surface et  $\kappa^{-1}$  est la longueur de Debye. Dans de l'eau à 25°C,  $\kappa = 0.329\sqrt{I}$  en  $\text{\AA}^{-1}$ . L'équation A.6 peut être écrite de cette façon :

$$d\gamma = -\left[\frac{2RT}{F} \frac{\sigma_{max}\sigma_0}{\sigma_{max}^2 - \sigma_0^2}\right] d\sigma_0 - \left[\frac{4FI}{\kappa} \sinh\left(\frac{F\Psi_0}{2RT}\right)\right] d\Psi_0 \quad (\text{A.9})$$

Si on intègre l'équation A.9 à partir du point PZC où  $\sigma_0=0$ ,  $\Psi_0=0$  et  $\gamma = \gamma_0$ , cela donne :

$$\int_{\gamma_0}^{\gamma} d\gamma = -\frac{RT\sigma_0}{F} \int_0^{\sigma_0} \frac{2\sigma_0}{\sigma_{max}^2 - \sigma_0^2} d\sigma_0 - \frac{4FI}{\kappa} \int_0^{\Psi_0} \sinh\left(\frac{F\Psi_0}{2RT}\right) d\Psi_0 \quad (\text{A.10})$$

Soit :

$$\Delta\gamma = \gamma - \gamma_0 = \frac{RT\sigma_0}{F} \ln\left[1 - \frac{\sigma_0^2}{\sigma_{max}^2}\right] - \frac{8RTI}{\kappa} [\cosh\left(\frac{F\Psi_0}{2RT}\right) - 1] \quad (\text{A.11})$$

De plus, il a été prouvé que l'interface eau|oxyde respecte la loi de Nernst sur un large domaine de pH [136], ce qui permet la relation :

$$\frac{F\Psi_0}{2.3RT} = PZC - pH = \Delta pH \quad (\text{A.12})$$

Ce qui permet d'obtenir :

$$\Delta\gamma = \gamma - \gamma_0 = 25.7\sigma_{max} \ln\left[1 - I\left(\frac{0.117 \sinh(1.15\Delta pH)}{\sigma_{max}}\right)^2\right] - 6\sqrt{I} [\cosh(1.15\Delta pH) - 1] \quad (\text{A.13})$$

et de tracer les contributions chimiques et électrostatiques sur la variation de tension de surface. La figure A.1 permet de voir qu'une fois suffisamment loin du PZC, la contribution chimique prévaut sur celle électrostatique. Grâce à ce constat, la contribution électrostatique peut être négligée, si suffisamment éloigné du PZC. Ainsi l'équation A.8 permet d'obtenir :

$$\sigma_{max} = 0.117\sqrt{I} \sinh(1.15\Delta pH^*) \quad \text{avec} \quad \Delta pH^* = PZC - PZIT \quad (\text{A.14})$$

Par simplification mathématique, on obtient ainsi :

$$\Delta pH^* = 2 \log\left(\frac{2\sigma_{max}}{0.117\sqrt{I}}\right) \quad (\text{A.15})$$

Finalement cela permet de retomber sur :

$$PZIT = PZC + 2.46 + 2 \log \sigma_{max} - \log I \quad (\text{A.16})$$

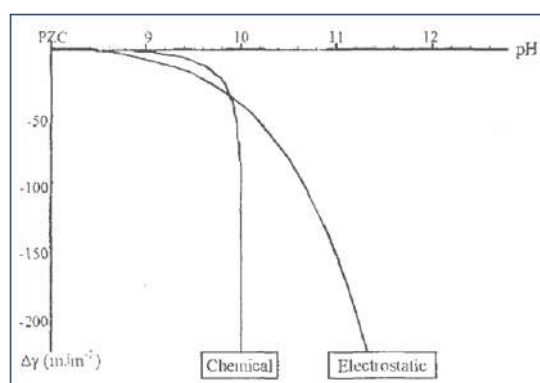


FIGURE A.1 – Contributions chimiques et électrostatiques à la variation de  $\Delta\gamma$  calculée pour  $I=3M$ ,  $PZC=8$  et  $\sigma_{max} = 1Cm^{-2}$  [1]



## Annexe B

### Obtention de l'équation d'Young et du facteur f

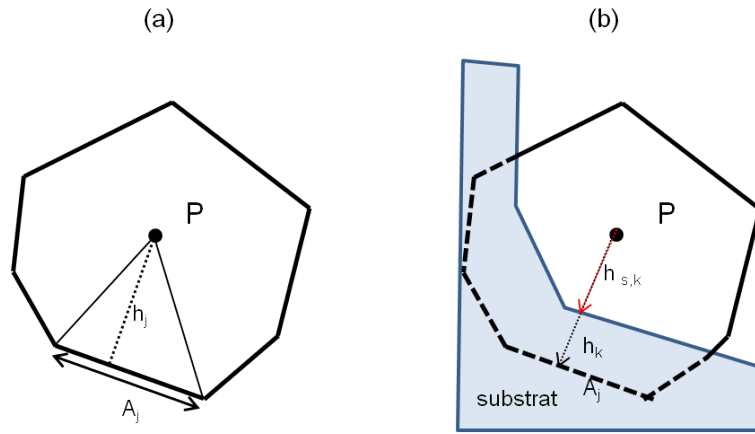


FIGURE B.1 – Cristal bidimensionnel d'un polyèdre fermé (a) seul ; (b) sur un substrat

Considérons un cristal constitué de multiple facettes (figure B.1) de volume  $V$  et de d'énergie libre totale de surface  $\Phi$ . A partir d'un point  $P$  arbitrairement choisi le cristal peut être considéré comme un assemblage de pyramide de surface  $A_j$ , de hauteurs normales  $h_j$  et de sommet  $P$ ,  $j$  correspondant à l'indice de la face. De cette manière le volume du cristal est défini par :

$$V = \frac{1}{3} \sum_j h_j A_j \quad (\text{B.1})$$

L'énergie libre totale de surface s'écrit :

$$\Phi = \sum_j \gamma_j A_j \quad (\text{B.2})$$

Avec  $\gamma_j$  l'énergie de surface de la face  $j$ . Le théorème de Wulff [137] démontre que la forme d'équilibre de ce système est atteinte lorsque  $d\Phi=0$  et  $dV=0$ , ce qui donne les conditions

d'équilibre de Curie-Wulff :

$$d\Phi = \sum_j \gamma_j dA_j \quad (\text{B.3})$$

$$dV = \frac{1}{3} \sum_j A_j dh_j + \frac{1}{3} \sum_j h_j dA_j \quad (\text{B.4})$$

Or une variation infinitésimale du volume peut être réalisée en gardant les surfaces  $A_j$  constantes et en augmentant juste les distances  $h_j$ . Ce qui donne :

$$dV \simeq \sum_j A_j dh_j \quad (\text{B.5})$$

En injectant dans B.4 on obtient :

$$dV \simeq \frac{1}{3} dV + \frac{1}{3} \sum_j h_j dA_j \quad (\text{B.6})$$

$$dV \simeq \frac{1}{2} \sum_j h_j dA_j = 0 \quad (\text{B.7})$$

Dans le cas d'un cristal sur un substrat étranger (figure B.1) de manière similaire on obtient :

$$dV \simeq \frac{1}{2} \sum_j h_j dA_j + \frac{1}{2} \sum_k h_{s,k} dA_k = 0 \quad (\text{B.8})$$

$$d\Phi = \sum_j \gamma_j dA_j + \sum_k (\gamma_{g,s,k} - \gamma_{l,s,k}) dA_k = 0 \quad (\text{B.9})$$

Où  $A_k$  et  $h_{s,k}$  sont respectivement l'aire de la base de l'interface cristal|substrat et la hauteur de la k-ième pyramide de sommet P,  $\gamma_{g,s,k}$  la tension de surface germe|substrat de la k-ième interface et  $\gamma_{l,s,k}$  la tension de surface liquide|substrat dans la k-ième direction. La résolution de ces deux conditions se fait par la méthode des multiplicateurs de Lagrange et aboutit à :

$$\gamma_j = \frac{\lambda}{2} h_j \quad (\text{B.10a})$$

$$\gamma_{g,s,k} - \gamma_{l,s,k} = \frac{\lambda}{2} h_{s,k} \quad (\text{B.10b})$$

Pour les faces ne touchant pas et touchant le substrat respectivement. Pour la même direction k, diviser B.10b par B.10a donne :

$$\frac{h_{s,k}}{h_k} = \frac{\gamma_{g,s,k} - \gamma_{l,s,k}}{\gamma_k} \quad (\text{B.11})$$

Dans le cas d'un germe de forme sphérique sur un substrat plan (figure B.2) les hauteurs  $h_{s,k}$  et  $h_k$  sont reliées à l'angle de contact par :

$$\frac{h_{s,k}}{h_k} = -\cos\theta \quad (\text{B.12})$$

Ce résultat est injecté dans l'équation B.11, ce qui donne la relation d'Young :

$$\gamma_{l,s} = \gamma_{g,s} + \gamma_{g,l} \cos\theta \quad (\text{B.13})$$

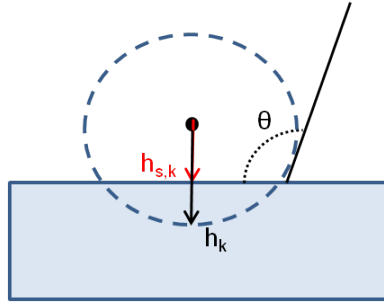


FIGURE B.2 – Forme d'équilibre d'une goutte sphérique sur une substrat plan

Avec  $\gamma_{g,l}$  la tension de surface germe|liquide. On retrouve bien l'équation 2.6

Obtention du facteur de nucléation hétérogène  $f$  :

$$f = \left[ \frac{1}{2} - \frac{3}{4} \cos(\theta) + \frac{1}{4} \cos^3(\theta) \right] \quad (\text{B.14})$$

Le potentiel de Gibbs d'un système constitué d'un liquide supersaturé de potentiel chimique  $\mu^{(l)}$ , d'un substrat de surface  $A_s$  et d'une tension de surface  $\gamma_s$  s'écrit :

$$G_I = \mu^{(l)} N + \gamma_s A_s \quad (\text{B.15})$$

Avec  $N$  le nombre de molécules dans le liquide. Une fois un germe formé par nucléation sur le substrat, constitué de  $i$  molécules de potentiel chimique  $\mu^{(g)}$ , ayant une surface libre  $A_{g,l}$ , une tension de surface  $\gamma_{g,s}$  et formant une interface de surface  $A_{g,s}$ , le potentiel de Gibbs du système devient :

$$G_{II} = \mu^{(l)} (N - i) + \mu^{(g)} i + \gamma_{l,g} A_{l,g} + \gamma_{g,s} A_{g,s} + \gamma_s (A_s - A_{g,s}) \quad (\text{B.16})$$

La variation entre l'état II et I donne :

$$\Delta G = G_{II} - G_I = \gamma_{l,g} A_{l,g} + (\gamma_{g,s} - \gamma_s) A_{g,s} - i \Delta \mu \quad (\text{B.17})$$

Avec  $\Delta \mu$  la variation du potentiel chimique du soluté entre l'état de germe et l'état liquide. Dans l'hypothèse d'un germe de forme sphérique, c'est à dire semblable à la figure B.2, les relations suivantes sont établies :

$$V = \frac{1}{3} \pi R^3 (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta) \quad (\text{B.18})$$

$$A = 2 \pi R^2 (1 - \cos \theta) \quad (\text{B.19})$$

$$A_{int} = \pi R^2 (1 - \cos^2 \theta) \quad (\text{B.20})$$

Avec  $V$  le volume de la goutte. Ainsi à partir de B.17, de ces trois équations et la relation d'Young on obtient :

$$\Delta G = \gamma_{l,g} A_{l,g} - \gamma_{l,g} \cos \theta A_{g,s} - \Delta \mu \frac{V}{v_c} \quad (\text{B.21})$$

$$\Delta G_{het} = \gamma_{l,g} \pi r^2 (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta) - \Delta \mu \frac{\pi}{3 v_c} r^3 (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta) \quad (\text{B.22})$$

Comme pour la nucléation homogène, l'enthalpie libre hétérogène passe par un maximum, il faut donc résoudre :

$$\frac{d\Delta G_{het}(R)}{dR} = 0 \quad (B.23)$$

Ce qui donne :

$$2\gamma_{l,g}\pi r_{crit}(2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta) - 3\Delta\mu\frac{\pi}{3v_c}r_{crit}^2(2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta) = 0 \quad (B.24)$$

$$2\gamma_{l,g}\pi(2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta) = 3\Delta\mu\frac{\pi}{3v_c}r_{crit}(2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta) \quad (B.25)$$

$$r_{crit} = \frac{2v_c\gamma_{l,g}}{\Delta\mu} \quad (B.26)$$

Le rayon critique de nucléation hétérogène est donc égal au rayon critique de nucléation homogène. De ce fait, on a :

$$\frac{\Delta G_{het}^{crit}}{\Delta G_{hom}^{crit}} = \left(\frac{1}{2} - \frac{3}{4}\cos\theta + \frac{1}{4}\cos^3\theta\right) = f \quad (B.27)$$

## **Titre : Composites C/C à matrice nanochargée en alumine et en nitrure d'aluminium**

### **Résumé :**

Un procédé de synthèse de dépôts nanostructurés de céramiques à bases d'aluminium au sein de composites carbone/carbone (C/C) est développé. Il consiste à synthétiser à partir de précurseurs dissout en solution aqueuse des nano-particules de morphologies variées. La maîtrise du procédé se déroule en deux étapes. Dans un premier temps une étude sur substrat plan permet de saisir les points clés du procédé, puis l'adaptation de la synthèse au sein d'un échantillon massif permet le changement d'échelle à des échantillons fibreux. Quatre gammes d'éprouvettes de matériaux densifiés sont ainsi élaborées. La caractérisation des matériaux permet de prouver la bonne cohésion de ceux-ci et de mesurer plusieurs propriétés mécaniques et structurales.

En complément plusieurs interfaces carbone|alumine ou nitrure d'aluminium sont simulées par une approche de dynamique moléculaire *ab initio*. La méthode choisie pour générer les modèles consiste à simuler la trempe d'un carbone amorphe à haute température sur une surface céramique immobile, puis de relaxer les contraintes. Des disparités sur l'organisation structurale des nano-structures et en particulier sur l'orientation des plans de graphène générés vis-à-vis de la surface sont observées en fonction des modèles. Lorsque les plans sont plutôt perpendiculaires à la surface, l'interface est constituée de nombreuses liaisons fortes et le comportement en simulation de traction est bon, tandis que des plans parallèles entraînent une interface et un comportement faible.

Enfin, la caractérisation HRTEM de certains matériaux élaborés permet d'identifier expérimentalement des interfaces semblables à celles obtenus par les modèles.

**Mots clés :** Carbone ; composites C/C ; nanostructures ; alumine ; nitrure d'aluminium ; dynamique moléculaire *ab initio*

## **Title : C/C composites with alumina and aluminium nitride nanocharged matrix**

### **Abstract :**

A hydrothermal-like process to introduce nano-structured alumina and aluminum nitride in carbon/carbon (C/C) composites is developed. Starting from dissolved reactants in an aqueous media, nanoparticles with various morphology are synthesised. The understanding and control of the process is completed in two steps. In the former the study on simple wafer type substrat allows to identify the key parameters of the process. During the latter a scaling up of the process is done to allow the synthesis in situ of C/C composites. The microstructural and some mechanical characterization of the four ranges of material produced is achieved.

In addition several carbon|alumina and carbon|aluminum nitride are simulated using an *ab initio* molecular dynamic approach. The methodology to generate the models consists in sumulating the liquid quench of a high temperature amorphous carbon inbetween fixed ceramic surface, then to release the constrains. Depending on the system, different organisations of the nano-carbons within the surfaces are identified : when the graphene sheets are pependicular to the surface, the model shows an important number of strong bonds and the simulation traction behavior is good, whereas when they are parallel to the surface it leads to weak interface and mechanical behavior.

Finally HRMET charasterization of some of the materials produced allows to identify experimental interfaces alike to those obtained during the molecular dynamic simulations.

**Keywords :** Carbon ; C/C composite ; nanostructures ; alumina ; Aluminum nitride ; *ab initio* molecular dynamics

### **Unité de recherche**

Laboratoire des composites thermostructuraux, UMR 5081, 3 allée de la Boétie, 33600 Pessac